

ARCHIVES

DU

MUSÉE TEYLER



Série II, Volume XI.

HAARLEM. — LES HÉRITIERS LOOSJES.

1909.

PARIS,  
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIC,  
G. E. SCHULZE.





ARCHIVES  
DU  
MUSÉE TEYLER

---

Série II, Volume XI.

---

LIBRARY  
NEW YORK  
BOTANICAL  
GARDEN.

HAARLEM. — LES HÉRITIERS LOOSJES.

1909.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIK,

G. E. SCHULZE.



## TABLE DES MATIÈRES.

Avis.

Fondation de M. P. TEYLER VAN DER HULST à Haarlem.

Programm der Teylerschen Theologischen Gesellschaft für das Jahr 1908. 1909.

Programma van Teylers Tweede Genootschap voor het jaar 1908.

Description phonétique des sons de la langue frisonne parlée à Grouw, par L. P. H. ELJKMAN.....	Pag. 1
Les courbes de plissement chez les mélanges binaires de substances normales, et sur le pli longitudinal, par J. J. VAN LAAR.....	„ 51
Faisceaux de courbes planes, par J. DE VRIES.....	„ 99
Sur une relation entre les valeurs $k$ des solutions salines, par E. VAN DER VEN.....	„ 115
Les vecteurs dans la géométrie différentielle, par J. DE VRIES.....	„ 141
Sur le transport des liquides par le courant électrique, par E. VAN DER VEN.....	„ 185
Sur les configurations combinatoires et sur la multiplication de conti- gurations, par J. A. BARRAU.....	„ 219
Théorie générale de l'association de molécules semblables et de la combinaison de molécules différentes, par J. J. VAN LAAR.....	„ 235



ARCHIVES  
DU  
MUSÉE TEYLER

---

SÉRIE II, VOL. XI.  
Première partie.

---

LIBRARY  
NEW YORK  
BOTANICAL  
GARDEN.

HAARLEM. — LES HÉRITIERS LOOSJES.  
1907.  
PARIS, LEIPSIC,  
GAUTHIER-VILLARS. G. E. SCHULZE.



## A V I S.

En ouvrant cette nouvelle série l'Institut scientifique et littéraire de la fondation Teyler a l'honneur d'informer les lecteurs des Archives, que M. M. les Directeurs ont résolu de lui en confier dorénavant la rédaction, qui, à partir de ce jour, se fera sous sa responsabilité.

Les Archives, comme l'indique déjà leur titre, contiendront d'abord la description scientifique des principaux instruments de précision et des diverses collections que la fondation possède, ainsi que les résultats des expériences et des études, qui seront faites par leur moyen, soit que ce travail soit fait par les conservateurs de ces collections, soit par d'autres, auxquels les Directeurs en auront accordé l'usage.

En second lieu, et pour tant que l'espace disponible ne sera pas occupé par ces publications obligatoires, les pages des Archives seront ouvertes aux savants, dont les travaux scientifiques ont rapport à une des branches, dont la culture a été recommandée à l'Institut par son fondateur.

Pour de plus amples informations à cet égard on est prié de s'adresser au Secrétaire de l'Institut,

E. VAN DER VEN.

HAARLEM, janvier 1881.



## TABLE DES MATIÈRES.

---

Description phonétique des sons de la langue frisonne parlée  
à Grouw, par L. P. H. EIJKMAN.

---

Les courbes de plissement chez les mélanges binaires de substances  
normales, et sur le pli longitudinal, par J. J. VAN LAAR.

---

Faisceaux de courbes planes, par J. DE VRIES.

---

Sur une relation entre les valeurs  $k$  des solutions salines,  
par E. VAN DER VEN.

---



FONDATION  
DE  
P. TEYLER VAN DER HULST,  
À HAARLEM.

---

**Directeurs.**

L. P. ZOCHER.  
P. LOOSJES.  
Mr. A. W. THÖNE.  
J. J. VAN OORDE.  
J. A. FONTEIN.

**Secrétaire.**

Mr. A. A. VAN DER MERSCH.

**Trésorier.**

P. DROSTE.

---

**Conservateur du Cabinet de Physique.**

Dr. E. VAN DER VEN.

---

**Conservateur du musée de Paléontologie et de Minéralogie.**

*Prof.* Dr. EUG. DUBOIS.

---

**Bibliothécaire.**

J. J. VERWIJNEN.

---

**Conservateur des Collections de tableaux, de dessins et de gravures.**

J. F. HULK.

---

**Conservateur du cabinet numismatique.**

. . . . .

---

## MEMBRES DES SOCIÉTÉS TEYLERIENNES.

---

### De la première Société ou Société de théologie.

*Prof.* Dr. S. CRAMER.

*Prof.* Dr. I. J. DE BUSSY.

Dr. J. G. BOEKENOOGEN.

*Prof.* Dr. D. E. J. VÖLTER.

Dr. A. C. DUKER.

*Prof.* Dr. H. J. ELHORST.

---

### De la seconde Société.

Dr. E. VAN DER VEN.

J<sup>o</sup>. DE VRIES.

*Prof.* Dr. HUGO DE VRIES.

*Prof.* Dr. P. J. BLOK.

Dr. H. J. DE DOMPIERRE DE CHAUFEPÉ.

E. W. MOES.

---

# DESCRIPTION PHONÉTIQUE DES SONS DE LA LANGUE FRISONNE PARLÉE À GROUW

PAR

L. P. H. EIJKMAN.

— —

Tout bon Frison est d'opinion, me semble-t-il, que c'est dans la région qui l'a vu naître que l'on parle le plus correctement la langue frisonne. Comme je ne puis ni ne veux décider en cette matière, j'ai ajouté au titre de mon essai „parlée à Grouw”, car ma connaissance de la langue est basée sur des études phonétiques que j'ai faites pendant un séjour de quelques semaines dans ce village et sur les informations que j'ai recueillies depuis de la bouche de quelques personnes natives de cet endroit. Je laisse donc à de plus experts que moi la décision à ce sujet et me borne à communiquer dans les pages suivantes les résultats de mes propres recherches <sup>1)</sup>.

## CHAPITRE I<sup>er</sup>.

### La méthode d'expérimentation.

Les matériaux que j'ai recueillis sont de deux sortes, parce qu'ils ont été obtenus, d'une part par la méthode objective et de l'autre par la méthode subjective.

Dans mes recherches objectives je me suis servi des appareils du Laboratoire Physiologique d'Utrecht, qu'il suffira de nommer ici puisqu'ils ont été décrits minutieusement autre part <sup>2)</sup>. Il est

---

<sup>1)</sup> Je me fais un devoir d'exprimer ici ma reconnaissance à la Société „Provinciaal Utrechtsch Genootschap voor Kunsten en Wetenschappen”, qui a bien voulu m'accorder une subvention en vue de ces études.

<sup>2)</sup> *Onderzoekingen Physiol. Lab. der Utr. Hoogeschool*, Série V, N<sup>o</sup>. 1. — *Archives Teyler*, Série II, T. VII, 2<sup>e</sup> partie.

nécessaire cependant de mentionner quelques modifications dans la méthode:

1° Pour mesurer l'écart des mâchoires, au lieu d'employer des moules de cire <sup>1)</sup>, je me suis servi de quelques billots d'ébonite de petite dimension ayant respectivement 1, 2, 4 et 8 mm d'épaisseur, dont un (ou quelques-uns superposés) était mis entre les dents de devant du sujet d'expérimentation.

2° L'enregistrement des mouvements de la lèvre supérieure a été amélioré de telle sorte qu'il a été possible de donner des valeurs proportionnelles aux courbes du même sujet d'expérimentation pourvu que les circonstances ne subissent pas de modification pendant l'expérience. Au lieu du tambour ordinaire de MAREY je me suis servi d'un „volume-recorder” système BRODIE <sup>2)</sup> avec un levier d'aluminium qui, à partir du pivot, avait une longueur de 21 centimètres. La vérification s'effectuait en posant le coussinet rempli d'air dans un petit réservoir d'eau et en comparant les mouvements du „recorder” avec la quantité d'eau repoussée ou admise. L'échelle obtenue d'après cette méthode était très régulière et donnait par mm. d'ordonnée une différence de volume de

$\frac{1}{15}$  cm<sup>3</sup>. Le coussinet avait 5,5 cm de longueur. Supposé que la lèvre pesât sur le coussinet sur une largeur de 4 cm et d'une hauteur de  $1\frac{1}{2}$  cm — lesquels chiffres sont plutôt trop bas que trop élevés — dans ce cas 1 mm d'ordonnée représenterait un épaissement ou un avancement de la lèvre supérieure de  $\frac{1}{15} : 4 \times 1\frac{1}{2}$  cm =  $\frac{1}{9}$  mm.

Dans la transmission aérienne des lèvres et des muscles extrinsèques de la langue la pression a été légèrement augmentée, afin de faciliter l'enregistrement du mouvement rétrograde des lèvres et de l'élévation du fond buccal au-dessus de l'état normal.

3° Non seulement les mouvements de la mâchoire inférieure, des deux lèvres et du fond buccal, mais aussi les vibrations des cordes vocales ont été enregistrées. Cela a été fait selon la méthode E. A. MEYER <sup>3)</sup>; cependant le défaut d'espace dû à l'emploi de la

<sup>1)</sup> *Archives Teyler*, Série II, T. VII, 2<sup>e</sup> partie, page 103.

<sup>2)</sup> BRODIE, *Journal of Physiol.* Vol. 27, p. 473. Pour l'examen de mes propres sons du hollandais selon cette méthode, voir: *Onderzoekingen Physiol. Lab. der Utr. Hoogeschool* (5) V, page 30, 1905.

<sup>3)</sup> *Die Neueren Sprachen*, Bd. VIII, Heft 5.

bande mandibulaire et du coussinet <sup>1)</sup> a été cause qu'il a fallu remplacer par un plus petit appareil le disque de bois de MEYER avec son bord vertical en carton. J'ai choisi à cet effet un petit tambour de 32 mm de diamètre et profond de 8 mm, lequel, posé sur le lig. cricothyroïde était fixé au moyen d'un cordon entourant le cou, la peau faisant l'office de membrane.

Je m'étais d'abord assuré que le chiffre noté d'après cette méthode représentait en effet celui des vibrations des cordes vocales. J'ai obtenu ce résultat en chantonnant quelques notes et en enregistrant au moyen de l'appareil les mouvements du larynx. Le nombre de vibrations par seconde obtenu de cette manière sera comparé ci-dessous avec les chiffres des vibrations des notes musicales que je voulais obtenir.

G	(sol)	98	97
A	(la)	104	109
B	(si)	115,5	122
c	(do)	120,5	129
d	(ré)	136	145
e	(mi)	150,5	162
c'	(do)	260	259.

En continuant mes expériences je me suis aperçu que le tambour posé sur la pomme d'Adam inscrivait distinctement les vibrations des cordes vocales causées par la prononciation des sons *u:*, *o:*, *ɔ*, *i:*, *y*, *e:*, *ø* <sup>2)</sup> et qu'il restait presque insensible aux sons *a:*, *a*, *ɛ*. Cette observation s'accordait entièrement avec une expérience antérieure d'après laquelle je sens plus distinctement les vibrations *au-dessus* des cordes vocales <sup>3)</sup> en prononçant la première série de sons, et *au-dessous*, même jusque dans la fossette de la

<sup>1)</sup> *Archives Teyler*, Série II, T. VII, 2<sup>e</sup> partie, page 102.

<sup>2)</sup> Les caractères phonétiques dont je me sers dans cet article sont ceux de l'*Association Phonétique*.

<sup>3)</sup> On peut s'en assurer au moyen de l'expérience de A. ZÜND BURGUET (*Neuere Sprachen*, Bd. XI, Heft 9, p. 527) qui réussit encore mieux quand on remplace la boîte de carton avec bouton par une boîte de fer-blanc (p. ex. de poudre dentifrice Odol) contenant une ou deux monnaies d'assez grande dimension, florins ou pennies. Si l'on met cette boîte sur le cou au-dessus de la pomme d'Adam on entendra distinctement bruire les monnaies en prononçant les sons *u:* etc., tandis qu'on n'entendra rien ou presque rien en prononçant *a:*, *a* et *ɛ*.

gorge, avec la seconde série. C'est ce qui m'a amené à placer le tambour, comme il a déjà été dit, sur le lig. cricothyroïde en suite de quoi il m'est possible maintenant d'enregistrer les vibrations des cordes vocales avec toutes les voyelles.

Dans le cours de mes recherches à Grouw je me suis aperçu que pour une catégorie de sujets il est utile d'être pourvu de trois ou quatre tambours dont le bord est plus ou moins creux à cause des différentes formes du cou.

4. Dans certains cas enfin j'ai recueilli dans un phonographe, tout en les enregistrant, les mots-clefs, mais l'appareil employé étant défectueux, cette partie de mes expériences peut être considérée comme plus ou moins avortée. Pourtant je suis convaincu qu'un bon phonographe pourrait rendre d'importants services, ne fût-ce que pour rafraîchir plus tard les impressions reçues quand il s'agirait d'employer les matériaux obtenus par les expériences.

Dans des recherches comme celles qui nous occupent il faut absolument profiter de l'assistance d'autres personnes. Aussi est-ce avec reconnaissance que je fais mention ici de l'empressement qu'ont mis les habitants de Grouw à m'aider. J'adresse particulièrement mes remerciements au consistoire de l'Eglise Mennonite, qui a eu l'obligeance de mettre à ma disposition pour mes expériences un local de son temple (*fəmə: jə*), ainsi qu'à monsieur B. H. GORTER, secrétaire communal, sans l'aimable assistance duquel je n'aurais pu faire qu'un travail insuffisant. Car c'est lui qui m'a indiqué les mots-clefs et m'a procuré les personnes devant servir aux expériences. J'ai vu plus tard que ces mots avaient été si bien choisis qu'il n'y manquait qu'un ou deux sons.

Je n'avais fait, avec intention, aucune étude préalable du frison, parce que je voulais écouter sans prédisposition et ne pas habituer mon oreille à des sons défectueux. J'ai aussi évité soigneusement, en élaborant mes matériaux, de consulter ce que d'autres avaient écrit sur cette matière <sup>1)</sup>. Ce que j'offre ici à ceux qui s'intéressent à ce sujet repose exclusivement sur mes recherches personnelles.

Les personnes ayant servi aux expériences, au nombre de 20, appartenaient presque toutes à la classe ouvrière. Tous ces sujets, sans exception, sont nés à Grouw, parlent toujours frison et la

<sup>1)</sup> Le lecteur trouvera une bibliographie sur ce sujet à la page 1527 de la „*Geschichte der friesischen Sprache*” par THÉODORE SIEBS dans Paul's Grundriss, Bd. I, Lief. 6.

plupart ont de la peine à s'exprimer en hollandais. Quelques-uns même ne le savent pas. La plupart d'entre eux n'avaient jamais quitté le village, „*jēr net fon t plak 'zov vest*” comme ils le disaient. Les exceptions seront indiquées ci-dessous. Ils étaient cinq femmes et quinze hommes, à savoir :

- |   |   |
|---|---|
| I. J. G., homme, 27 ans.  | XI. K. S., homme, 42 ans.   |
| II. H. O., homme, 22 ans.   | XII. S. S., homme, 30 ans.  |
| III. A. M. B., femme, 20 ans;<br>parle le hollandais.                               | XIII. J. D., homme, 17 ans.   |
| IV. T. S., homme, 31 ans; sait<br>le holl.  | XIV. S. L., homme, 18 ans.  |
| V. B. d. V., homme, 22 ans.   | XV. G. B., femme, 22 ans.   |
| VI. U. B., homme, 20 ans.   | XVI. W. P., homme, 25 ans, dont<br>10 ans sur mer, revenu<br>il y a 2 ans.                            |
| VII. F. d. V., femme, 20 ans.   | XVII. S. v. S., femme, 46 ans, a<br>passé 3 ans à Amsterdam<br>il y a 25 ans.                         |
| VIII. D. L., homme, 34 ans; a<br>été à Groningue pendant<br>18 mois en 1890 et '91. | XVIII. B. H. G., homme, 41 ans,<br>demeure à Grouw depuis<br>1883.                                    |
| IX. S. M., homme, se fait<br>entendre en hiver dans<br>des sociétés frisonnes.      | XIX. B. v. S., homme, 15 ans.   |
| X. G. H., femme, 17 ans.  | XX. S. v. D., homme, 23 ans;<br>depuis 3 ans à Amster-<br>dam, où il parle ordinaire-<br>ment frison. |

Avant de commencer l'enregistrement j'ai représenté en écriture phonétique, me fiant à mon oreille, la prononciation des mots à écrire, évitant ainsi de prendre connaissance de l'orthographe frisonne usuelle. Pour mettre mes sujets d'expérimentation à leur aise je commençais toujours par leur demander de compter, après quoi M. GORTER leur disait les mots-clefs. Quand j'eus acquis moi-même quelque aptitude à prononcer, j'ai pu me dispenser de l'aimable assistance de M. GORTER.

## L'écart des mâchoires.

Parmi mes sujets d'expérimentation il y en avait quatre (XVII—XX) dont j'inscrivais la prononciation seulement suivant l'ouïe. Parmi les autres il y en avait six qui, par timidité ou pour d'autres causes, mouvaient si peu la mâchoire inférieure qu'il était impossible de mesurer l'écart des mâchoires. Chez le reste il y avait une différence notable entre les mouvements des mâchoires: un des hommes (IX), qui dit et chante souvent en public pendant l'hiver, avait une prononciation bien articulée <sup>1)</sup> et une des femmes (X) prononçait tout aussi distinctement. On peut donc s'attendre à trouver pour ces deux personnes, dans le tableau des écarts des mâchoires, des chiffres différant sensiblement de ceux des autres.

La liste suivante comprend les mots dont j'ai examiné les sons selon la méthode objective et la subjective. Pour plus de clarté, j'ai mis à côté de la transcription phonétique l'orthographe frisonne usuelle et la traduction en hollandais telle que me l'a donnée M. GORTER.

Phon.	Frison.		Phon.	Frison.	
<i>iən</i>	<i>ien</i>	1	<i>ɔlvə</i>	<i>álve</i>	11
<i>twa:</i>	<i>twa</i>	2	<i>tó: ləf</i>	<i>toalf</i>	12
<i>treiə</i>	<i>trije</i>	3	<i>tretjən</i>	<i>tretjin</i>	13
<i>fjouər</i>	<i>fjouwer</i>	4	<i>fivtjən</i>	<i>fjirtjin</i>	14
<i>fi: f</i>	<i>fiif</i>	5	<i>fiftjən</i>	<i>fijftjin</i>	15
<i>sais</i>	<i>seis</i>	6	<i>sektjən</i>	<i>sechstjin</i>	16
<i>sɔ: n</i>	<i>saun</i>	7	<i>səntjən</i>	<i>santjin</i>	17
<i>axt</i>	<i>acht</i>	8	<i>axtjən</i>	<i>achtjin</i>	18
<i>njögən</i>	<i>njuggen</i>	9	<i>njögəntjən</i>	<i>njuggentjin</i>	19
<i>tsiən</i>	<i>tsien</i>	10	<i>twaintəx</i>	<i>tweintich</i>	20

<sup>1)</sup> Une chose curieuse à noter, c'est qu'à mon second séjour à Grouw, cet homme, après s'être fait entendre plusieurs fois en public pendant deux ans, avait conservé, il est vrai, une articulation distincte, mais avec un mouvement très minime des mâchoires. Il y avait aussi fort peu de variation dans les mouvements de ses lèvres. J'ai trouvé p. ex. le même arrondissement des lèvres pour *u*, *ó*, *ò*, *ö*, *y*, *ø* et *æ*; c'était celui que l'on observe d'ordinaire pour *u* (voir Tableau III).

Phon.	Frison.		Phon.	Frison.	
'jenən twaintəx	ienentweintich	21	sontəx	santich	70
tritəx	tritich	30	təxtəx	tachtich	80
fietəx	fjirtich	40	njògəntəx	njuggentich	90
fiftəx	fijftich	50	hòndət	hondert	100
səkstəx	sechstich	60	tu: zən	tuwzen	1000

Phon.	Frison.	Trad.	Phon.	Frison.	Trad.
bwatsjə	boartsje	(ils) jouent.	a: mər	amer	seau.
mūdikə	moaike	tante.	mðən	moarn	matin.
kæ: rjə	kuijerje	(ils) se pro- mènent.	va: ksja	waaxje	(ils) gran- dissent.
rjðxt ɛ sljðxt	rjucht en sljucht	droit et sincère.	frjɛmd	frjemd	étrange.
blvəjə	bloeije	(ils) fleurissent.	swmp	soannen	(les) fils.
mulə	mûle	bouche.	grøyt	great	grand.
snøən	sneun	samedi.	ətɛzən 'dy: vɔls	'tis 'n	c'est une croix
			'krɔys.	duvels krús.	du diable.
a: iən	aeijen	œufs.	'bljəu mar	bliuw mar	restez seule- ment.
fə: lə	fóalle	poulain.	tɛksəl	tixel	timon.
hɛə	hea	foin.	pðɣ	pong	bourse.
bròtsən	britsen	cassé.	sjeɔdzjə	siedsje	(ils) sèment.
blvəd	bloəd	sang.	tsjɛrkə	tsjerke	église.
brɛ: gə	brégge	pont.	'hunəkarə	hounnekarre	voiture tirée par un chien.
brɛə	brea	pain.	'pwatlɛəd	poàtlead	crayon.
skrøən	skreaun	écrit.	kwab	kwab	lobe.

Les écarts des mâchoires pour les voyelles principales de ces mots ont été mesurés et réduits à leur valeur réelle en mm. suivant la méthode que j'ai décrite ailleurs <sup>1)</sup>.

Le tableau I. donne un aperçu des valeurs absolues trouvées, exactes à un quart de mm. près, rangées dans l'ordre des voyelles proposé par TRAUTMANN et les moyennes calculées ainsi pour chaque voyelle. Quelques-uns de ces mots ont été écrits plus

<sup>1)</sup> Archives Teyler, série II, T. VII, 2<sup>ième</sup> partie.

d'une fois avec le même sujet d'expérimentation; d'autres n'étaient pas assez distincts pour être mesurés.

Au bas de chaque colonne se trouve la moyenne pour tous les sujets de la voyelle à laquelle elle est destinée, et à la fin du tableau il a été ajouté une colonne contenant la moyenne de toutes les voyelles pour chacun des sujets et le chiffre final 5.75 mm. la même moyenne pour la totalité des sujets.

Pour faciliter la comparaison, j'ai mis aussi sous les moyennes des voyelles qui correspondent entièrement ou à peu près avec les voyelles hollandaises celles des écarts de mes propres mâchoires et là-dessous les mots-clefs dans lesquels ces sons s'entendent. Si l'on considère qu'à cause de ma profession je me suis habitué à bien articuler en parlant, on peut conclure des derniers chiffres obtenus que les Frisons en général font mouvoir la mâchoire inférieure d'une façon marquante en parlant.

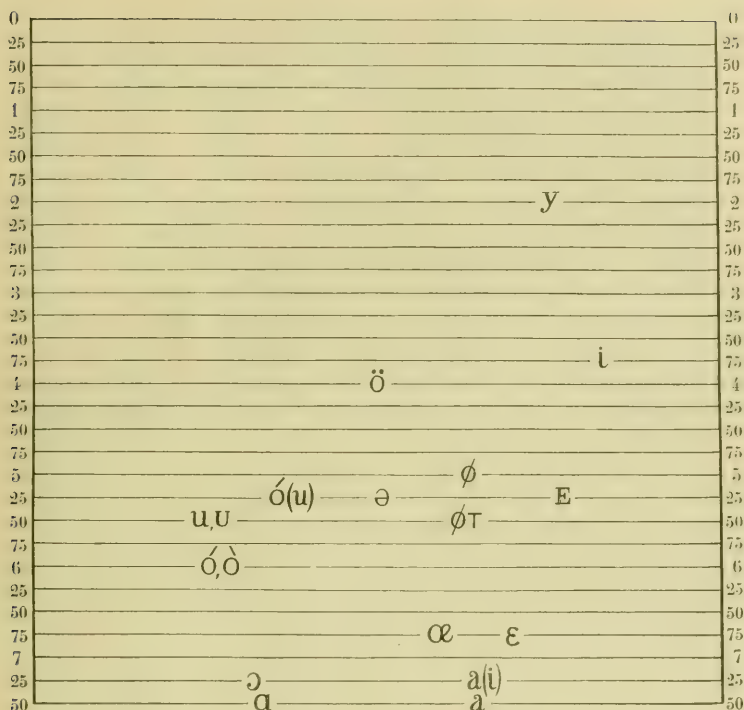
On voit aussi que mes sujets d'expérimentation peuvent être divisés sommairement en trois groupes, savoir:

I—IV,	qui ont en moyenne un écart des mâchoires de 3 à 5 mm.
V—VIII	" " " " 5 " 7 "
IX—X	" " " " 7 " 9 "

ce qui, rattaché au chiffre final déjà nommé (5.75 mm.) nous permet de considérer le 2<sup>nd</sup> groupe (V—VIII) comme le type de la prononciation des Frisons de Grouw par rapport à l'écart des mâchoires.

Ce qui est surtout remarquable c'est l'écart assez considérable avec *u* comparé à celui avec *y*, qui est minime. Cela se voit encore plus clairement dans le tableau ci-dessous, dans lequel, prenant les valeurs trouvées comme point de départ, j'ai rangé les voyelles suivant le tableau des voyelles de l'*Association Phonétique*. Il ne faut pas perdre de vue que celui-ci est fondé sur la distance entre la langue et le palais.

Ce n'est pas ici qu'il faut considérer en détail la question de savoir s'il faut, en établissant un système de sons, prendre comme point de départ l'écart des mâchoires ou la distance entre la langue et le palais. Mes recherches m'ont amené à adopter la première méthode. En tout cas, en comparant ce premier tableau avec celui de la page 27, on verra que les deux méthodes donnent des résultats à peu près semblables.



La voyelle neutre *ə* a aussi obtenu une place dans ce tableau. Les écarts des mâchoires pour ce son étaient si différents qu'il était inutile de les mesurer. Me fiant à mes oreilles je lui ai donné une place moyenne.

### Les mouvements de la lèvre supérieure.

Cette partie de mes recherches ne m'a pas procuré autant de données que la précédente. Il y avait pour cela trois raisons, savoir :

1° malgré toutes les précautions il arrivait de temps en temps qu'il se produisait une légère fuite pendant l'enregistrement et il s'en suivait naturellement qu'on ne pouvait se fier aux résultats obtenus sur la feuille enduite de suif.

2° il arrivait quelquefois au sujet d'expérimentation d'être nerveux, de sorte que le style ne restait pas suffisamment en repos

entre deux mots prononcés. Il en résultait qu'il était impossible en ce cas de mesurer les courbes avec l'exactitude nécessaire.

3° dans la plupart des cas, après avoir écrit la première feuille contenant les chiffres, je me suis aperçu que le coussinet des lèvres n'était pas bien placé, de sorte que même en cas d'épaississement de la lèvre le style restait au-dessous de la ligne normale. C'est pourquoi j'ai laissé hors de considération les courbes des nombres prononcés, à l'exception de celles de *tó:laf* et de *twaintæ* pour autant qu'on peut s'y fier.

C'est à cause des deux premières raisons que je n'ai pas inscrit les chiffres des sujets d'expérimentation III, IX et X.

D'ailleurs il me semblait de peu d'importance de fixer d'abord pour chacune des voyelles la moyenne pour chaque sujet d'expérimentation, comme il a été fait pour les écarts des mâchoires, et de me servir des résultats ainsi obtenus pour établir la moyenne générale; car souvent, lorsqu'une page était écrite, mon sujet enlevait l'appareil pour le remettre en commençant la page suivante, de sorte que seulement les mots écrits sur la même page peuvent être comparés mutuellement. Car il suffit de presser le coussinet d'air avec plus ou moins de force pour obtenir des amplitudes respectivement plus grandes ou plus petites.

Beaucoup d'efforts ont déjà été faits pour remédier à cet inconvénient, mais jusqu'ici ils n'ont produit aucun résultat.

De ce qui précède on peut conclure que les chiffres trouvés pour chacun des sujets d'expérimentation ne peuvent pas être comparés avec ceux des autres. J'ai cependant établi la moyenne de toutes les valeurs pour chaque voyelle, et cela pour les raisons suivantes:

1° les mots ont été prononcés dans un ordre des plus irréguliers, de sorte qu'on trouve sur la même feuille des mots avec épaissement des lèvres, avec amincissement des lèvres et sans l'un ni l'autre. Avec un si grand nombre de mots on élimine à peu près la faute qui est le résultat de ce que le coussinet a été appuyé avec plus ou moins de force.

2° ce n'est pas mon intention d'établir des mesures absolues comme pour l'écart des mâchoires. Je désire seulement établir au moyen de mes données dans quels sons, en langue frisonne, il y a soit épaissement, soit amincissement des lèvres, ou ni l'un ni l'autre, et lequel de ces trois phénomènes se présente le plus fréquemment, afin d'en tirer, s'il est possible, une con-

clusion concernant l'arrondissement et l'élargissement des lèvres.

Le Tableau II donne les différents résultats à un quart de millimètre près, mesurés au point où l'écart des mâchoires est au maximum pour la voyelle. L'amincissement des lèvres est indiqué par le signe —. Dans la première colonne on trouve indiqué par un chiffre ordinaire après le numéro du sujet d'expérimentation celui de chaque feuille. Sous chaque groupe se trouve la moyenne pour la voyelle en question, et là-dessous, pour la comparaison la moyenne <sup>1)</sup> de mes propres mouvements des lèvres pour la même voyelle en hollandais, si celle-ci se rencontre aussi en frison.

Suivant page 2 ces nombres multipliés par  $\frac{1}{9}$  indiquent à peu près le véritable épaissement ou amincissement horizontal en millimètres.

Ce Tableau donne lieu aux observations suivantes:

Sujet d'expérimentation I. Le coussinet d'air a été, en général, suffisamment appuyé, comme l'indiquent les nombres pour *u* (13,50 — 14,50) comparés à ma propre moyenne de 13,50.

Le maximum d'amincissement des lèvres de la feuille 3 n'est inférieur que de 0,50 à celui des autres feuilles du même sujet, de sorte qu'on peut admettre que pour celle-là aussi le coussinet a été suffisamment appuyé.

Sujet d'expérimentation II. Le coussinet a été suffisamment appuyé, car le maximum d'amincissement des lèvres pour toutes les feuilles est de 2,50 millimètres au moins. La feuille 5 seule fait exception, mais là l'épaississement des lèvres pour *u* (dans *'huna-kara*) surpasse les deux autres (de feuille 4) ensemble.

Le léger épaissement des lèvres pour *a* dans *'pwatleed* doit naturellement être attribué au *w* qui précède.

Sujet IV. D'après mes annotations j'ai remarqué avant l'expérience que cet homme mouvait fort peu les lèvres et ne les avançait point. Ceci correspond entièrement avec les chiffres du Tableau.

Sujet d'expérimentation V. Je trouve dans mes anno-

<sup>1)</sup> Ces chiffres ont été pris dans l'article sur „De Registratie van de bovenlipbewegingen bij het spreken” par L. P. H. EIJKMAN. Verhandelingen van het Physiol. Labor. à Utrecht, (5) V, p. 33, 1905.

tations que celui-ci a également peu d'action des lèvres, ce qui est confirmé par les chiffres du Tableau.

Le peu d'épaississement des lèvres dans la prononciation de la voyelle de *bwatsja*, *swanŋ*, et *kwab* est dû apparemment à l'influence du son qui précède.

Sujet d'expérimentation VI. Le maximum de 18 mm d'épaississement et de 5 mm. d'amincissement est une preuve suffisante que le coussinet était bien fixé.

Sujet d'expérimentation VII. Mon annotation „articule très bien avec les lèvres" est confirmée par les chiffres assez élevés que donne le Tableau pour les voyelles arrondies.

Sujet d'expérimentation VIII. Pour ce dernier sujet aussi le coussinet a été bien fixé comme le prouve le maximum de 5,50 mm. pour l'amincissement des lèvres.

Si d'après ce qui précède on peut constater en se fondant sur le Tableau que l'action des lèvres existe à des degrés différents chez les Frisons de Grouw, on verra en comparant avec les chiffres de mes propres voyelles qu'en moyenne leur action est très inférieure à la mienne. Pour un maximum moyen d'épaississement de 9,25 mm. chez les Frisons il y a chez moi un maximum de 13,50 mm. ce qui, multiplié par  $\frac{1}{9}$  selon page 2, donne respectivement 1 mm. et 1,50 mm. Je n'ose pas décider si cette circonstance est due au caractère de ma profession, qui m'oblige, comme je l'ai dit plus haut, à articuler toujours distinctement, mais s'il en est ainsi, je n'atteins à cette articulation plus distincte que grâce à un mouvement plus fort des lèvres, car l'écart de mes mâchoires <sup>1)</sup> est en général inférieur à la moyenne des Frisons, comme on le voit par le tableau suivant:

	u	ɯ	ó	ò	ɔ	a	ɑ	ε	ɛ	i	ɔ	ö	y
Sons frisons:	5,50	5,50	6	6	7,25	7,50	7,50	6,75	5,25	3,75	5	4	2
Les miens:	2,25	1,75	5,25	4	5,50	7,25	8,75	8,50	5,75	3,25	4	3,25	3.

Pour obtenir quelque sécurité en cette matière il faudrait expérimenter sur une dizaine de Hollandais de la classe aisée parlant une langue entièrement exempte d'influences dialectales.

De même qu'avec mes propres voyelles <sup>2)</sup> on observe ici deux

<sup>1)</sup> *Archives Teyler*, Série II, Tome VII, 2<sup>ème</sup> partie.

<sup>2)</sup> *Verhandeling van het Physiol. Lab. te Utrecht* (5) II, p. 202, 1901.

sortes d'épaississement ou d'arrondissement des lèvres, savoir: un arrondissement très prononcé avec et un plus faible sans avancement des lèvres. Il n'y a que fort peu de variation dans l'amin-  
cissement ou élargissement des lèvres. Ces phénomènes sont dis-  
tinctement indiqués dans le tableau ci-dessous, où les décimales  
ont été négligées dans l'indication des écarts des mâchoires

Ecart des mâchoires.	Voyelle d'arrière.		Voyelle moyenne.		Voyelle d'avant.	
	Non-arr.	Arrondie.	Non-arr.	Arrondie.	Non-arr.	Arrondie.
2—3						y 7.50
3—4					i — 0.50	
4—5				ö 4.25		
5—6		ó(u) 3.75 u 9.25 U 7.50			e — 1.25	ø 3.75 øτ 5.50
6—7		ò 4.75 ó 6.50		æ 1.50	ε — 1.75	
7—8	a(i) — 1.75 a — 1.50	o 2.25				

Lors de mon deuxième séjour à Grouw, j'ai déterminé de vue, en tant que mes sujets d'expérimentation étaient disponibles, le mouvement vertical et horizontal et le degré d'avancement des lèvres. Le résultat se trouve indiqué dans le tableau ci-dessous.

	Nature des lèvres.	Avancement des lèvres.	Arrondissement des lèvres.		
			Voy. d'arrière.	Voy. moyenne.	Voy. d'avant.
I	épaisses	moyen	hor.	vert.	vert.
II	assez épaisses	assez fort	id.	hor.	id.
V	ordinaires	nul	vert.	vert.	id.
VI	assez épaisses	moyen	hor.	id.	id.
VII	id.	assez fort	id.	hor.	hor.
IX	id.	presque nul	id.	id.	id.
X	id.	assez fort	id.	vert.	vert.
XII	id.	presque nul	id.	hor.	hor.
XIII	id.	nul	id.	id.	id.
XIV	épaisses	moyen	id.	id.	id.

J'ai aussi essayé alors de dessiner de grandeur naturelle l'ouver-  
ture des lèvres de quelques-uns de mes sujets d'expérimentation  
pour les voyelles les plus importantes (voir Tableau III). Quoique  
cette partie de mon examen ait laissé à désirer parce que je n'ai  
pu y consacrer plus de temps, elle a pourtant montré

1° qu'en prononçant les voyelles arrondies les dents inférieures ne se voient pas;

2° qu'avec quelques-unes de ces voyelles les dents supérieures se voient distinctement et rétrécissent souvent assez considérablement le lumen de l'ouverture des lèvres;

3° que la grandeur et la forme de l'ouverture des lèvres pour la même voyelle sont très différentes pour les différents individus;

4° que dans l'examen phonétique d'un groupe de personnes il est tout aussi nécessaire de déterminer la grandeur et la forme de l'ouverture des lèvres que les mouvements de la langue, de la mâchoire etc.

La seule méthode à laquelle on puisse se fier pour cet examen me paraît être la méthode photographique, au moyen de clichés simultanés *en face* et *en profil*. La cliché *en profil* est nécessaire pour déterminer le degré d'avancement des lèvres. On voit par le tableau ci-dessus que cet avancement est très variable. Ceci est confirmé par mes annotations sur la voyelle dans *dývæls* et *krys*:

II.	pour	<i>dývæls</i>	lèvres	beaucoup	plus	avancées	que	pour	<i>krys</i> ;
V.	"	"	"	"	"	"	"	"	" ;
VI.	"	"	"	"	"	"	"	"	" ;
IX.	"	"	"	nullement	avancées	ainsi	"	"	" ;
XII.	"	"	"	"	"	"	"	"	" ;
XIII.	"	"	"	"	"	"	"	"	" ;
XIV.	"	"	"	tout	aussi	"	"	"	" .

Il est digne de remarque qu'on serait tenté en considérant le Tableau II de faire des conclusions tout opposées concernant les mêmes sujets. Cela prouve que l'épaississement et l'avancement des lèvres ne sont pas proportionnels.

#### Durée et vocalisation des sons.

La méthode d'enregistrement de la lèvre inférieure et des muscles extrinsèques de la langue n'étant pas encore assez avancée pour qu'on puisse convertir les courbes en valeurs absolues, je ne parlerai pas longuement de ces courbes et les considérerai seulement comme des moyens d'analyser les autres.

A la fin de chaque séance je faisais tourner plus rapidement le tambour noirci pendant que le sujet prononçait quelques mots qui

devaient servir à résoudre certains problèmes assez importants pour le jugement précis d'une langue, savoir :

1° *olvə* et *iən*, pour voir si le Frison a comme le Hollandais ce que Sweet nomme *clear beginning* <sup>1)</sup> ou comme l'Anglais ce qu'il nomme *gradual beginning*. Je regrette de devoir dire que dans les courbes obtenues je n'ai rien trouvé plaidant en faveur d'une de ces hypothèses. L'oreille cependant permet d'entendre distinctement un *clear beginning* et même le *glottal stop* chaque fois qu'un mot est prononcé séparément ou avec emphase.

2° *pwatleəd*, *kwab*, *twaintə* et *treis* pour voir si la consonne après une explosive soufflée est entièrement ou partiellement soufflée.

3° *pwatleəd* et *kwab* pour examiner si les explosives *d* et *b* à la fin d'un mot sont entièrement ou partiellement vocaliques.

On sait que l'enregistrement des vibrations des cordes vocales demande de grandes précautions et qu'il rate complètement quand le tambour (voir p. 2) ne s'adapte pas hermétiquement sur le larynx. Considérant que je n'ai eu qu'un seul tambour à ma disposition, il n'est pas étonnant que dans plusieurs cas les vibrations des cordes vocales n'aient pas été inscrites et que par conséquent l'expérience ait raté. Parlons donc des cas où elle a réussi.

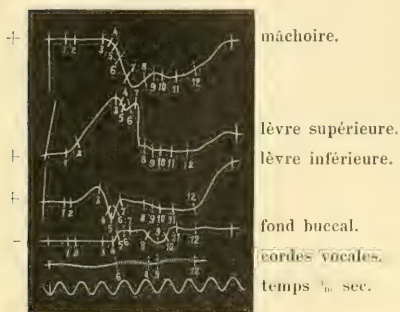
Les deux exemples des pages 16 et 17 peuvent servir à montrer comment on peut déterminer par la combinaison des courbes le commencement et la fin de chaque son. Ce sont des reproductions de mots prononcés par le sujet d'expérimentation II.

Les courbes doivent être lues de gauche à droite. L'abaissement de la mâchoire correspond à celui de la courbe; de l'épaississement et de l'amincissement des lèvres résultent respectivement une élévation au-dessus et un abaissement au-dessous de la ligne normale; la tension et le relâchement des muscles du fond buccal se marquent successivement dans la courbe par une élévation au-dessus et un abaissement au-dessous de la ligne normale. Les points synchroniques ont été mesurés au compas en direction horizontale à partir de l'arc au commencement de chaque courbe. Pour plus de distinction les limites des vibrations des cordes vocales ont été indiquées par de petites lignes pointillées.

<sup>1)</sup> Sweet's Primer of Phonetics, 2nd Ed., § 117.

Fig. 1 représente le mot *'pwatled*<sup>1)</sup>. En commençant les mâchoires sont fermées. Au point 1 commence la tension de la lèvre supérieure pour le *p*, suivie

Fig. 1. *'pwatled*.



immédiatement par celle de la lèvre inférieure à 2. La tension extrême dans les deux lèvres est atteinte à 3, et immédiatement après (4) la mâchoire commence à descendre. Le léger rehaussement dans la courbe du fond buccal est dû en grande partie à cette descente de la mâchoire, car le recul de la langue pour le *w* avec l'*a* qui le suit se fait par le *m*.

stylo-glosse et n'exerce aucune pression sur la pelote du fond buccal. On peut donc admettre que l'explosion du *p* a lieu à 4 et que c'est là que commence le *w*. Le relâchement produit dans les lèvres par cette explosion dure jusqu'à 5, où elles s'épaississent pour la formation du *w*. Ce n'est qu'à 6 que commencent les vibrations des cordes vocales, de sorte que la première partie du *w* (de 4 jusqu'à 6) est soufflée. A 7 on peut considérer *w* comme fini et c'est là que commence *a*, car là les deux courbes des lèvres descendent, celle de la lèvre supérieure très subitement même. Près de 8 commence une forte descente dans la courbe du fond buccal, jusqu'au-dessous de la ligne normale. Cette descente était prévue parce que c'est à présent le tour du *t* et qu'en prononçant ce son, du moins quand il succède à une voyelle d'arrière, le fond buccal se lève entièrement à un léger degré. On peut s'en assurer aisément en appuyant le pouce dessus. La courbe des cordes vocales fournit une autre preuve que *t* commence à 8, car c'est précisément à ce point là que s'arrêtent les vibrations. Il s'ensuit que *a* (avec le *on-glide*) est entièrement vocalique.

A 9 se trouvent la fin de *t* et le commencement de *l*, car c'est là que la mâchoire recommence à descendre et la courbe du fond buccal à remonter. C'est en même temps le point où les vibrations des cordes vocales recommencent, d'où l'on conclut

<sup>1)</sup> Ce sujet n'a pas prononcé *'pwatled*, comme les autres.

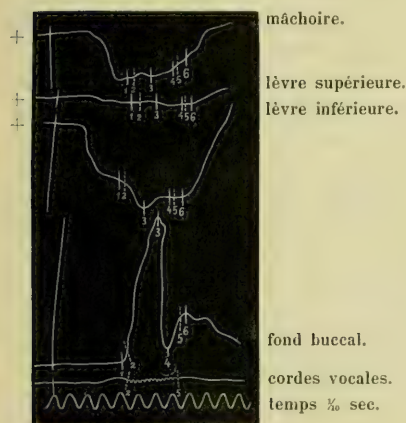
que *l* est vocalique de prime abord. Ce son se termine à 10, car là commence subitement dans la courbe du fond buccal par suite de la voyelle d'avant *E*, une tension accompagnée d'un léger abaissement dans la courbe de la mâchoire

La limite entre *E* et *d* est à 11 dans la courbe du fond buccal, où la tension commence à diminuer. La fin de ce dernier son et par conséquent du mot entier est facile à trouver, car à 12, où s'arrêtent les vibrations des cordes vocales, la mâchoire est exactement à la même hauteur qu'à la fin de *t* (9), et c'est là aussi que les lèvres, de même que le fond buccal, reprennent leur position normale.

Fig. 2 donne les différentes courbes pour *iæn*. Les limites de chacun des sons sont claire-

ment indiquées dans la courbe du fond buccal. Le son *i* amène toujours une tension très forte, sinon la plus forte, du fond buccal. Là où la montée commence dans la courbe (1) le son *i* commence. La comparaison avec la courbe de la mâchoire montre que le sujet a d'abord ouvert la bouche et n'a commencé à parler que quelque temps après.

C'est à 2 que commence la voix; on peut donc admettre que le temps entre

 FIG. 2. *iæn*.


1 et 2 a été occupé par le *clear beginning* ou par le *glottal stop*. Là où la tension dans le fond buccal a atteint son apogée (3) on peut supposer que la voyelle va perdre le caractère de *i*, et que la transition régulière au second élément de la diphtongue commence. L'amincissement graduel des lèvres <sup>1)</sup> joint à une légère élévation de la mâchoire peut amener à conclure que *æ* est non-arrondi.

C'est à 4, où se montre de nouveau une élévation de la courbe du fond buccal, que commence le *n*, qui comme son final cause

<sup>1)</sup> Dans l'original le point 3 des lèvres est plus à gauche. En général cette reproduction n'a pas bien réussi. Pour mesurer les courbes je me suis servi, autant que nécessaire, de photographies agrandies.

toujours une assez forte tension dans un fond buccal plus ou moins mou, comme l'a déjà observé M. ZWAARDEMAKER <sup>1)</sup>.

Les vibrations des cordes vocales s'arrêtent à 5, de sorte que la seconde moitié de *n*, qui s'arrête à 6 selon la courbe du fond buccal, est soufflée, ou du moins chuchée.

C'est de la manière décrite ici qu'ont été recueillies toutes les données pour les représentations graphiques et les tableaux de chiffres (Tableau IV).

Les chiffres romains représentent les sujets d'expérimentation. Dans les représentations graphiques *soufflé* est indiqué par une ligne ordinaire et *vocalique* par une ligne pointillée. Partout où manque une partie de la représentation graphique il a été impossible de déterminer par les courbes la limite des sons; là où la ligne entière fait défaut, l'appareil pour l'inscription des vibrations des cordes vocales a refusé tout service. En cas de besoin l'espace destiné pour un son a été divisé en trois parties égales pour représenter le caractère du son au commencement et à la fin. Pour quelques sons, comme *w* et *r*, la partie du milieu a été dessinée parce que souvent la transition du vocalique au soufflé et vice-versa avait lieu précisément au milieu.

Comme je l'ai déjà dit plus haut, je considère comme commencement du *w* dans *pwatləd* le moment où l'explosion du *p* commence et comme point final l'endroit où commence l'aminçissement des lèvres, de sorte que l'*off-glide* de *w* est compté avec *a*. De la même manière tous les *off-glides* sont joints à la voyelle suivante; ainsi celui qui suit *l* dans *ləəd*, *v* dans *əlvə*, *t* dans *təx* de *twaintəx*.

Le *on-glide* aussi est considéré comme appartenant à la voyelle, donc à la voyelle *a* dans *pwat*, *ɛə* dans *ləəd*, *a* dans *kwab*, *ɔ* dans *əlvə*, *ai* et *ə* dans *twaintəx*, *iə* dans *iən*.

Il suffit d'un coup d'œil pour voir qu'après une explosive *w* peut être soit entièrement ou en partie vocalique, soit entièrement soufflé. En calculant on obtient le tableau suivant:

<sup>1)</sup> Onderzoekingen Phys. Lab. te Utrecht, 5<sup>e</sup> série, 1<sup>e</sup> partie, p. 103.

Mot	Vocalique	$\frac{2}{3}$ vocal.	$\frac{1}{2}$ vocal.	$\frac{1}{3}$ vocal.	Soufflé	Total
<i>w</i> dans <i>'pwotlɛəd</i>	3	4	2	3	1	13
<i>w</i> " <i>kwob</i>	4	2	4	0	1	11
<i>w</i> " <i>twaintɛr</i>	6	3	1	2	2	14
<i>r</i> " <i>trɛiə</i>	3	2	1	4	1	11
<i>l</i> " <i>'pwotlɛəd</i>	5	3	—	0	2	10
	21	14	8	9	7	59

On ne peut donc pas établir de règle générale, mais dans la plupart des cas (35 sur 59) la voix commence avec l'explosion ou immédiatement après

Trois fois on a prononcé *'pɔtlɛəd* au lieu de *'pwotlɛəd*, mais cette circonstance est sans influence sur ce qui nous occupe ici. Au contraire, on peut s'attendre à ce que, en passant de *p*, *t*, *k* sur une voyelle quelconque dans une syllabe accentuée, la voix commence le plus souvent en même temps que l'explosion ou tout de suite après. Mais quand la syllabe n'est pas accentuée, comme *tɛr* dans *twaintɛr*, la voix commence régulièrement avec l'explosion.

Le tableau suivant offre une solution concernant les finales *d* et *b*.

Mot	Vocalique	$\frac{2}{3}$ vocal.	$\frac{1}{3}$ vocal.	Soufflé	Total
<i>d</i> dans <i>'pwotlɛəd</i>	6	4	0	0	10
<i>b</i> " <i>kwob</i>	6	4	1	1	11
	11	8	0	1	21

Le *b* et le *d* sont donc généralement à la fin d'un mot ou entièrement vocaliques ou soufflés seulement dans leur dernière partie. Cette partie soufflée doit être considérée comme chuchée, du moins si les cordes vocales passent de la voix à la position de repos par celle de chuchotement, comme l'admettent la plupart des phonétistes.

Considérant que, selon le Tableau graphique, ce que nous venons de dire est vrai aussi pour *n* dans *iən*, il me semble permis

d'établir comme règle générale qu'une seule consonne finale vocalique à la fin d'un mot est ou entièrement vocalique ou chuchée seulement dans sa dernière partie.

Le *n* devant *t* dans *twaintɛx*, c.-à-d. une consonne vocalique devant une soufflée, est sans exception entièrement vocalique.

A propos de *twaintɛx* il est important de remarquer que I, VIII et XI ont prononcé *twainɛx* et que V a chuché le *ɔ* ou ne l'a pas fait entendre du tout.

La voyelle *a* devant *t* dans *'pwatlɛəd* est régulièrement vocalique jusqu'au moment où l'occlusion se fait. Dans 2 cas seulement sur 12 la voix cesse un peu plus tôt.

Le *ɔ* qui termine *ɔlwɔ* et *treiɔ* est vocalique jusqu'à la fin; dans 4 cas seulement sur 18 il est soufflé, ou plutôt chuché à la fin.

Les chiffres du Tableau IV donnent lieu aux remarques suivantes au sujet de la durée des sons:

Dans le tableau de *'pwatlɛəd* le signe (*E*) sous II signifie que celui-ci a prononcé *lɛd* au lieu de *lɛəd*; de même le signe (*ɔ*) sous V, Va en VIII signifie que ces trois sujets ont dit *pɔt* au lieu de *pwat*.

Pour calculer les moyennes pour tous les sujets d'expérimentation, j'ai fait entrer en compte la moyenne des mots prononcés par un seul et même sujet, p.e. sous le *p* de *'pwatlɛəd*:

$$\text{II } 0.20 + \text{II}_a 0.10 = \text{II } 0.15.$$

Il a pu arriver qu'en négligeant les millièmes de seconde il est résulté un écart d'un centième de seconde dans le total.

Ce qui attire en premier lieu notre attention c'est la grande conformité dans la durée des consonnes:

	<i>w</i>	de <i>'pwatlɛəd</i>	a une durée moyenne de 0.08 sec.	
	" "	<i>kwab</i>	" " " " " "	0.08 "
	" "	<i>twaintɛx</i>	" " " " " "	0.08 "
	<i>r</i>	<i>treiɔ</i>	" " " " " "	0.08 "
	<i>d</i>	<i>'pwatlɛəd</i>	" " " " " "	0.08 "
	<i>v</i>	<i>ɔlwɔ</i>	" " " " " "	0.09 "
	<i>n</i>	<i>iɛn</i>	" " " " " "	0.10 "
le premier	<i>t</i>	<i>twaintɛx</i>	" " " " " "	0.07 "
le second	<i>t</i>	"	" " " " " "	0.05 "
	<i>t</i>	<i>treiɔ</i>	" " " " " "	0.08 "
	<i>p</i>	<i>'pwatlɛəd</i>	" " " " " "	0.12 "
	<i>k</i>	<i>kwob</i>	" " " " " "	0.11 "
	<i>l</i>	<i>ɔlwɔ</i>	dans le seul cas mesurable dure	0.09 "

Au moyen d'une comparaison enfin on peut trouver la moyenne du *b* de *kwab*. En soustrayant 0.15 (durée de *a* dans '*pwatlēad*') de 0.22 (*ab* de *kwab*) on obtient un reste 0.07 pour la durée moyenne de *b*.

Nous pouvons par conséquent admettre que toutes les consonnes nommées ci-dessus, les vocaliques aussi bien que les soufflées, durent en moyenne 0.08 à 0.09 seconde. Il y a une divergence pour le *p* et le *k*, mais la cause apparente en est que ces consonnes ne deviennent perceptibles au commencement d'un mot qu'à l'instant de l'explosion, de sorte que celui qui parlait n'avait pas le moyen de contrôler la durée de l'occlusion. Je traiterai ci-dessous le second *t* de *twaintex*.

Nous allons maintenant comparer les consonnes qui n'ont pas encore été nommées à celles que nous avons déjà traitées.

Le *n* de *twaintex* peut être déterminé approximativement en le comparant avec d'autres consonnes.

*ain* de *twaintex* ont ensemble une durée de 0.23 sec.

*a b* de *kwab*                   "                   "                   "                   "                   "   0.15 + 0.07 = 0.22 sec.

*a t* de '*pwatlēad*'           "                   "                   "                   "                   "   0.15 + 0.05 = 0.20 sec.

Considérant qu'une diphtongue dans une syllabe fermée doit durer plus longtemps qu'une voyelle brève, il résulte de ces chiffres que le *n* de *ain* doit être très bref, plus bref que le *b* de *ab*, sinon il ne resterait que 0.01 de sec. pour la seconde partie de la diphtongue *ai*, en admettant que *a* a la même durée que *i*, soit 0.15 sec. Supposons maintenant que *n* dure aussi longtemps que *t* ou *l* dans '*pwatlēad*', savoir 0.05 ou 0.04 sec. — et cela ne peut pas être loin de la vérité — il restera pour *i* 0.03 ou 0.04 sec. De cette façon il est possible de faire le calcul suivant:

durée d'une consonne ordinairement 0.08 à 0.09 sec.

„ de *t + l* de '*pwatlēad*' 0.05 + 0.04 = 0.09 sec.

„ „ *n + t* „ *twaintex* 0.04 (0.05) + 0.05 = 0.09 à 0.10 sec.

Cela nous mènerait à conclure que deux consonnes consécutives formées au même endroit dans la bouche et appartenant à des syllabes différentes durent ensemble autant qu'une seule consonne, en ce sens que la durée est également partagée entre elles.

Il faudrait des expériences spéciales pour décider si cette règle est applicable aussi à d'autres groupes de deux consonnes et à d'autres langues.

Il ne faut pas s'étonner d'ailleurs que le *x* de *twaintæx* soit particulièrement bref, puisque toute la syllabe *tæx* se prononce rapidement.

Considérons maintenant la durée moyenne des voyelles. Les mots *ɔlvə* et *iən* m'embarrassent, parce qu'on n'atteint pas le but pour lequel ces mots ont été choisis. Comme il a déjà été dit plus haut, j'avais espéré de pouvoir déterminer si les voyelles initiales de ces mots ont „gradual” ou bien „clear beginning”, et maintenant que je n'y ai pas réussi je pensais pouvoir du moins déduire de mes données quelques conclusions au sujet de leur durée. Or, cela peut se faire si l'on considère les mots seulement comme isolés, car alors les voyelles commencent au moment même de la vibration des cordes vocales, parce que ce n'est qu'à ce moment qu'elles sont perceptibles à l'oreille. Mais le résultat est tout autre quand on les considère comme prononcés dans une phrase, car alors les cordes vocales se mettront à vibrer au moment où la mâchoire descend et non quand elle est arrivée à la position la plus basse pour la voyelle. Pour être exact nous devons donc, en parlant de la durée des voyelles, faire mention de deux valeurs différentes pour *ɔ* et pour *iə*, comme nous l'avons fait dans le Tableau IV, l'une se rapportant au mot dans la phrase, l'autre au mot isolé.

Les tableaux donnent les valeurs suivantes pour la durée moyenne des voyelles et des diphtongues:

ɔ	de <i>ɔlvə</i> prononcé isolément . . . . .	0.08 à 0.09 sec.
”	” ” ” dans une phrase . .	0.14 à 0.15 ”
ɑ	” ’ <i>pwɔtlɛəd</i> . . . . .	0.15 ”
ɑ	” <i>kwab</i> (voir p. 21) . . . . .	0.15 ”
ɛə	” ’ <i>pwɔtlɛəd</i> . . . . .	0.09 ”
ai	” <i>twaintæx</i> (voir p. 21) . . . . .	0.19 à 0.20 ”
iə	” <i>iən</i> prononcé isolément. . . . .	0.20 ”
”	” ” ” dans une phrase . .	0.25 ”
ɛi	” <i>treiə</i> . . . . .	0.29 ”

La durée de *ɔ* dans *ɔlvə* a été obtenue en diminuant 0.23 sec. et 0.17 sec. (durée de *ɔl*) de 0.08 à 0.09 sec., qui est la durée moyenne de toutes les consonnes. Remarquons encore que dans le seul cas

où *l* était mesurable isolément, le tableau indique une durée de 0.09 seconde.

Pour trouver la durée de *eə* dans *'pwatlēəd* j'ai diminué la moyenne, 0.61 sec., de la somme des moyennes 0.12, 0.08, 0.15, 0.05, 0.04 et 0.08 sec

On trouve la durée de *ei* dans *treiə* en soustrayant de 0.55 sec., moyenne du mot entier, 0.16 sec. pour *tr* et 0.10 sec., durée de *ə* dans *olwe*. Cela correspond assez bien avec la moyenne des valeurs 0.24 sec. et 0.31 sec. qui se trouvent dans le tableau.

Si nous distinguons approximativement trois sortes de durée de la manière suivante :

- a* bref,
- a* moyen,
- a*: long,

les mots ci-dessus seront représentés de la manière suivante: *olwə*, *'pwatlēəd*, *kwəb*, *twaintəx*, *iən*, *treiə*, tandis que le signe pour les voyelles longues reste disponible pour les cas comme *u*: dans *tu:zən* qui seront traités plus tard. Le plus souvent ces signes peuvent être omis si l'on fait précéder un texte phonétique de quelques remarques générales concernant la durée des sons. Pour distinguer p. ex. les sons excessivement brefs, comme *eə* dans *'pwatlēəd* et *ə* dans *twaintəx* il suffit de remarquer d'une manière générale que dans les syllabes non-accentuées la voyelle devient plus brève.

Les données manquent pour le mesurage exact des parties composant une diphtongue. Mais il est évident que *ə* dans *iən* a une durée moyenne égale à celle des consonnes, c.-à-d. 0.09 sec, en admettant que *i* cesse au moment où la tension du fond de la bouche commence à diminuer.

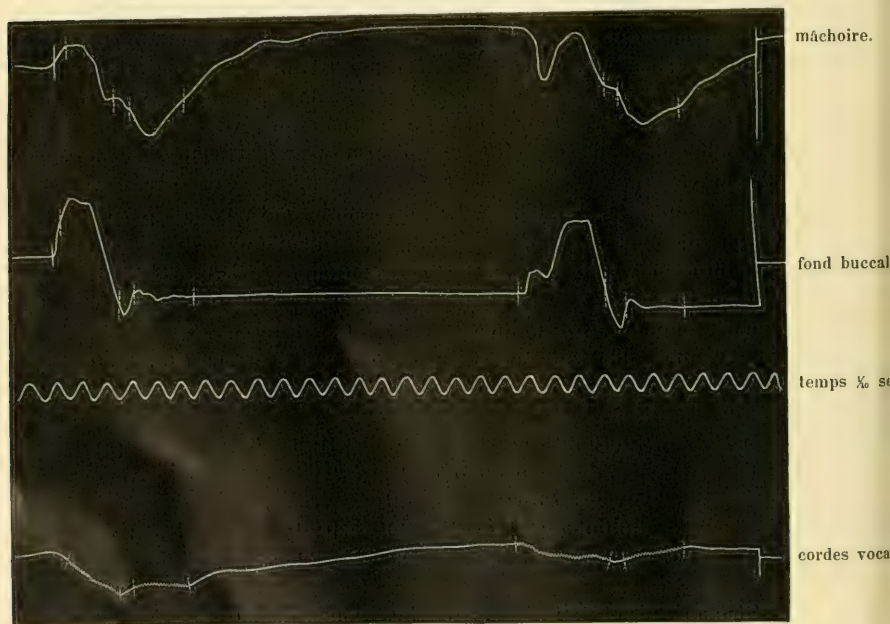
Le résultat final des observations nommées ci-dessus c'est qu'il y a entre les consonnes et les voyelles les proportions suivantes :

Consonnes brèves	0 04 à 0.05 sec
„ ordinaires	0 08 à 0.09 „
voyelles brèves	0.15 „
diphtongues brèves	0 19 à 0.20 „
„ moyennes	0.25 à 0.29 „

Finalement j'ai fait des recherches pour m'assurer si *h* était

vocalique ou non. Dans ce but j'ai fait prononcer à mes sujets d'expérimentation *'hunəkarə* et *də 'hunəkarə*, enregistrant comme d'ordinaire au moyen d'un tambour tournant rapidement. Le résultat fut que sans exception *h* se prononçait sans voix dans *'hunəkarə* et était vocalique dans *də 'hunəkarə*.

Les courbes ci-jointes peuvent servir d'exemple. Les courbes des lèvres ayant échoué ont été éliminées. Il faut lire de gauche à droite, mais mesurer les points synchroniques en partant des arcs à droite. Les limites des vibrations des cordes vocales sont indiquées comme ci-dessus par des lignes pointillées. Là où elles s'arrêtent un moment se trouve naturellement le *k*. Du reste, les courbes s'expliquent d'elles-mêmes. Avec *'hunəkarə* le fond de la bouche est déjà tendu, avant que les cordes vocales commencent à vibrer; le mot commence donc par un son soufflé, savoir *h*. Avec *də 'hunəkarə* les vibrations des cordes vocales commencent déjà avant que le fond de la bouche soit tendu et elles continuent sans interruption jusqu'à *k*. Il s'ensuit que *h* est vocalique

*'hunəkarə.**də 'hunəkarə.*

Le résultat obtenu correspond entièrement avec celui que ERNST A. MEYER dit avoir obtenu pour l'allemand, le suédois, l'anglais et le hongrois: „das *H* zwischen stimmhaften Lauten selbst ist stimmhaft, stimmlos dagegen in absolutem Anlaut und nach stimmlosem Laut <sup>1)</sup>). Je puis ajouter que les expériences que j'ai faites à plusieurs reprises m'ont prouvé que la même règle est valable pour ma propre prononciation du hollandais.

## CHAPITRE II.

Jusqu'ici je me suis occupé presque exclusivement de décrire les matériaux que j'ai obtenus par mes recherches expérimentales. J'ai maintenant l'intention de mettre les résultats obtenus en rapport avec ce que j'ai noté à la seule audition, et je tâcherai de donner une plus ample description des différents sons qui se présentent dans le dialecte frison de Grouw.

### Base d'articulation ou position de la bouche.

Les organes de la parole sont à l'état normal, sauf quelques déviations individuelles qu'il n'est pas nécessaire de mentionner parce qu'elles se présentent dans chaque peuple. Les mouvements de ces organes sont en général peu énergiques et par conséquent plus ou moins vagues; il s'en suit que les voyelles ont une tendance à dégénérer en diphtongues, parmi lesquelles il y en a une ou deux où l'accent tonique est incertain.

Généralement les écarts des mâchoires sont assez larges; par contre un notable pourcentage des Frisons de Grouw n'ouvrent la bouche que de quelques millimètres.

La même incertitude se présente par rapport aux lèvres: la plupart ont une action assez énergique des lèvres, accompagnée d'un avancement bien prononcé, de sorte que les voyelles d'avant arrondies sont dûment développées. D'autre part cette action est assez faible, témoin des mots comme *mūðika*, où le son *ū* est à peine perceptible et est causé parce que l'écart des lèvres après *m* commence au milieu et s'étend ensuite peu à peu dans une direction latérale. Cet *ū* faible se développe en un son plein p. e. dans *mūrōra* (= mur).

<sup>1)</sup> ERNST A. MEYER, *Stimmhaftes H. Neueren Sprachen*, Band VIII, Heft 5.

La langue est couchée plate et large dans la bouche et en prononçant les voyelles d'avant touche les dents inférieures, ce qui fait que la voyelle *ə* dans une syllabe non-accentuée ressemble souvent plus ou moins à *ɛ*. Ici également on observe quelque contradiction. D'un côté p. e. il est souvent difficile de décider si *g* et *ɣ* sont explosifs ou fricatifs, p. e. *njògən*, *bəgən*. Le *g* a même parfois quelque tendance à disparaître, tandis que simultanément la voyelle précédente se modifie. C'est ainsi qu'au lieu de la prononciation ordinaire *njògəntəx* j'ai noté deux fois la prononciation *njo:ntəx*. Une autre conséquence du peu d'activité de la langue se trouve dans la disparition régulière (vocalisation) de *r* devant *s*, *z*, *t*, *d*, *n*, p. e.: *hòndət* (cent) et dans la vocalisation de *n* devant *s* et *j*, p. e.: *fě:stər* (fenêtre), *fəmə:jə* (remontrance, c.-à-d. temple mennonite), *jě:səm* (Irnsam). De l'autre côté *r* devant une voyelle est une roulée bien articulée et se prononce sans exception avec la pointe de la langue.

Les consonnes *t*, *d*, *n* et *l* se forment à 1 ou 2 millimètres en arrière des dents supérieures et quelquefois tout contre. (Je parlerai plus tard de l'exception que fait *n* dans un seul cas.) La consonne *l* est neutre, mais a plus de tendance à être creuse que palatale.

Le *z* et le *v* ne se présentent pas à la tête d'un mot, *f* et *ɤ* n'existent qu'individuellement au lieu de *sʃ* et de *zʃ*.

Le *j* se présente fréquemment et forme toutes sortes de combinaisons, comme: *bʃ*, *fʃ*, *gʃ*, *kʃ*, *lʃ*, *mʃ*, *nʃ*, *rʃ*, *sʃ*, *tʃ*, *blʃ*, *prʃ*, *skʃ*, *stʃ*, *tsʃ*, *vrʃ*, etc.

Outre les consonnes vocaliques qui peuvent se trouver à la fin des mots dans toute langue (*l*, *m*, *n*, *ŋ* et *r*) on y trouve aussi *b* et *d*.

Les consonnes *p*, *t*, *k* ne sont pas aspirées.

Le *clear beginning* ou *glottal stop* ne s'entend distinctement qu'au commencement d'un mot (ou syllabe) isolé ou prononcé avec emphase dans la phrase.

Le frison ne connaît pas de voyelles nasales, excepté là où la consonne *n* se vocalise.

Le système de voyelles est très étendu, avec beaucoup de diphtongues et de triptongues. On trouve souvent *ə* dans les syllabes faibles, et *n* est souvent syllabique.

L'assimilation est très fréquente en frison. Ma connaissance de la langue est insuffisante pour pouvoir établir des règles.

Les consonnes sont toujours très brèves.

L'accentuation est en majeure partie la même qu'en hollandais et en allemand.

# Description des sons de la langue.

Les sons du dialecte frison de Grouw se trouvent rangés dans le tableau ci-dessous d'après le système de l'*Association phonétique*; donc l'écartement des mâchoires dans la prononciation des voyelles y est négligé. En comparant ce tableau avec celui de la page 9 on verra que de l'élimination de ce facteur résulte principalement une différence par rapport à *u*, qui se trouve placé un peu plus haut et *y* qui occupe une place un peu inférieure.

		Laryng.	Uvul.	Vélaires	Palatales	Linguales	Dentilab.	Lab.
Consonnes	Plosives....	?		<i>k g</i>		<i>t d</i>		<i>p b</i>
	Nasales....			<i>ŋ</i>		<i>n</i>		<i>m</i>
	Latérales...					<i>l</i>		
	Roulées....					<i>r</i>		
	Fricatives...	<i>h ð</i>		<i>x ɣ</i>	<i>j</i>	<i>s z</i>	<i>f v, ʋ</i>	<i>w</i>
Voyelles	Fermées...			<i>u</i>	<i>y i</i>			( <i>u y</i> )
	Mi-fermées..			<i>ʊ</i>	<i>ö</i>			( <i>ʊ ö</i> )
				<i>o</i>	<i>ø</i>	<i>e</i>		( <i>o ø</i> )
	Moyennes ..			<i>ò</i>	<i>ə</i>	<i>ẽ</i>		( <i>ò ẽ</i> )
	Mi-ouvertes.			<i>ɔ</i>	<i>œ</i>	<i>ɛ</i>		( <i>ɔ œ</i> )
	Ouvertes....			<i>a</i>	<i>ɑ</i>			

*uə, ðu, ðə, ði, ɔu, ai, a:i, ɛi, eə, ei, iɛ, iə, øy, øə, œy, œi,*

*ũoi, ɔuə, ɛiə, a:iə*

## LES VOYELLES.

### Mouvements des lèvres et des mâchoires.

Pour faire suite à l'étude détaillée des mouvements des lèvres dans le Chapitre I nous observerons ici que *u* et *y*, quand ils forment la seconde partie d'une diphtongue, ne sont jamais les sons pleins représentés par ces caractères. La langue conserve la position du son précédent, et l'arrondissement des lèvres ne s'accroît que par le relèvement de la mâchoire. Celle-ci n'atteint pas complètement la hauteur normale pour *u* et *y*. Exemples:

*kou* (= vache), *grou* (= Grouw), *'br̥:spəyt* (= pompe à incendie), *gr̥əyt* (= grand).

Pour les mouvements des mâchoires nous renvoyons au Chapitre I<sup>er</sup>. Mais il faut ajouter ici que *i* dans les sons composés *òi*, *ai*, *ɛi*, *œi* est proprement *i*, parce que la mâchoire n'atteint pas la hauteur normale pour ce son.

#### Narrow et wide.

Afin d'éviter autant que possible les accents signifiant *tendu* (narrow) et *relâché* (wide) j'ai choisi par opposition aux voyelles tendues *u* et *e* les signes *ʊ* et *ɛ* pour indiquer les voyelles correspondantes relâchées. Pour les sons *o* il m'était impossible d'éviter un accent, de sorte que *o* ou *ó* (tendu) est opposé à *ò* (relâché).

Dans le dialecte frison de Grouw sont

tendus (ou souvent mi-tendus): *u*, *o*, *y*, *φ*, *i*, *e* et *ɛ*;

relâchés: *ʊ*, *ò*, *ɔ*, *a*, *ɑ*, *ʰφ*, *œ*, *ɛ* et *ö*.

#### Timbre, durée et accent.

Les voyelles simples peuvent être brèves ou longues. Deux de celles-ci ne sont que faiblement plus longues que les premières et peuvent donc en être distinguées en les nommant moyennes. Les voyelles longues qui sont réellement longues de durée sont celles qui se présentent aussi comme brèves ou qui se trouvent devant *r*.

Les diphtongues sont brèves ou longues. La durée des premières surpasse d'un tiers seulement celle des voyelles simples brèves (voir page 23). La durée des dernières, qui sont faiblement plus longues que les premières, surpasse de la moitié environ celle d'une voyelle simple brève. On pourrait par conséquent leur donner le nom de moyennes. Seul *ai* est ou bref ou réellement long.

La partie accentuée d'une diphtongue dure un peu plus longtemps que l'autre partie.

Dans les triphthongues la proportion de *a:iə* aux autres est égale à celle d'une diphtongue longue à une moyenne.

En général toutes les voyelles, lorsqu'elles ne sont pas accentuées, perdent une partie, mais une très petite partie de leur durée et de leur timbre

Dans le dialecte frison de Grouw se trouvent les voyelles, diphthongues et triphthongues suivantes <sup>1)</sup>:

Voyelles brèves. — *u* — *mulə* (= bouche) etc.

*ō*. — *pōŋ* (= bourse) etc.

*ɔ*. — *ɔlwə* (= onze) etc.

*a*. — *axt* (= huit) etc.

*ɛ*. — *trɛtjən* (= treize) etc.

*E*. — *sɛmər* (= été, subst.) etc.

*i* — *sin* (= son, pron. poss.) etc.

*y*. — *krys* (= croix) etc

*ö*. — *brötsən* (= brisé) etc

Voyelles moyennes. — *o'*. — *to'ləf* (= douze) etc.

*e'*. — *he'l* (= entier) etc

Voyelles longues. — *u:*. — *tu:zən* (= mille) etc

*ō:*. — *gəbō:rən* (= né) etc.

*ɔ:*. — *sɔ:n* (= sept, sable) etc.

*a:*. — *a:mər* (= seau) etc.

*ɛ:*. — *brɛ:gə* (= pont) etc.

*E:*. — *E:rən* (= oreilles) etc.

*i:*. — *ti:d* (= temps) etc.

*y:*. — *dy:vəl* (= diable) etc.

*ø:*. — *flø:rəx* (= gai) etc

*æ:*. — *kæ:rjə* (= ils se promènent) etc

Diphthongues brèves — *ai*. — *sais* (= six) etc.

*ie*. — *fiɛtjən* (= quatorze) etc.

Diphthongues moyennes. — *uə*. — *bluəd* (= sang) etc.

*ou*. — *kou* (= vache) etc.

*ōə*. — *mōən* (= matin) etc.

*öi*. — *lōiə* (= paresseux) etc.

*ou*. — *grəu* (= Grouw) etc

*ɛi*. — *vɛi* (= nous) etc.

*eo*. — *heə* (= foin) etc

*ei*. — *tei* (thé) etc.

*iə*. — *friəzən* (= Frisons) etc.

*øy*. — *grøyt* (= grand) etc

*ø*. — *səføən* (= samedi) etc

*ai*. — *stæitsjə* (= ils heurtent) etc.

*ay*. — *'brɔ:spæyt* (pompe à incendie) etc.

<sup>1)</sup> Il se pourrait, quoique ce soit peu probable, que ma liste de sons ne soit pas tout à fait complète.

Diphtongue longue. — *a:i*. — *a:iən* (= œufs) etc.

Triphthongues ordinaires. — *ũòi*. — *mũòikə* (= tante) etc

*ouə*. — *fjəuər* (= quatre) etc.

*ɛiə* — *trɛiə* (= trois) etc

Triphthongue longue. — *ma:iə* (= mai)

De même que *ũòi* (voir p. 25), *ie* fait exception à la règle que dans les diphtongues et les triphthongues l'accent tonique tombe sur la première partie, vu que dans cette diphtongue l'accent est instable

Ces remarques générales faites, les voyelles longues et les moyennes peuvent être distinguées dans les textes phonétiques par le même signe (:) et des diphtongues et triphthongues il n'y en a que deux, savoir *a:i* et *a:iə* qui exigent le signe de longueur (:).

Une transition aux diphtongues est formée par les combinaisons avec *w*, comme :

*wò*. — *skwòrə* (= grange), *mwòrə* (= mur), *brwòrn* (= frères), *'jòŋgwòd* (= jeunes gens), *skwòn* (= souliers), pluriel de *skux*, *spwònŋ* (= copeaux), pluriel de *spuən* etc.

Dans ces mots la majorité prononçait *wò*. Les autres faisaient entendre *uò* avec le même accent tonique sur chacune des parties (*level stress*).

*wə*. — *swəŋ* (= cygnes) etc.

*wə*. — *'pwaikəd* (= crayon), *dwarən* (= portes), pluriel de *dò:r*, etc.

*wə:*. — *twa:* (= deux) etc.

*wə:*. — *kwe:lə* (= gazouiller) etc.

Voir aussi page 39.

### Description des voyelles.

Bien que pour un phonétiste le caractère des voyelles soit suffisamment déterminé dans la plupart des cas par les caractères indiqués dans le Tableau des sons, les observations suivantes concernant quelques-uns des sons ne me paraissent pas superflues.

*u*, *uə*, *ou*, *ou*. — Le son relâché *u* que quelques-uns font entendre diffère très peu du son tendu *u*. Quelques-uns des sujets d'expérimentation prononçaient *guəd* au lieu de *guəd*. Il y en avait deux qui disaient *bluʒə* au lieu de *bluʒə*.

Le son *ə* de *uə* se forme par le désarrondissement graduel des

lèvres et le retour de la langue à sa position neutre. En même temps, la mâchoire, qui, comme nous l'avons vu ci-dessus, est assez abaissée en prononçant *u* se relève un peu.

Pour la seconde partie des diphtongues *ou* et *ou*, voir p. 27.

Du reste le son *u* (p.e. *tu:zən*, *mula*) concorde <sup>1)</sup> avec celui qu'on entend dans le français *foule*, l'allemand *Schule*, le hollandais *koel*. Le son *u* de *guəd* est celui du londonien *good*, de l'allemand *und*, du hollandais *boer*.

*o*, *ou*. — En hollandais *o* a souvent, par suite de l'arrondissement croissant des lèvres la nature d'une diphtongue. Dans le dialecte frison de Grouw ce n'est pas le cas.

Le son *o*: (p.e. *to:ləf*) concorde quant à l'acoustique avec celui du hollandais *boom*.

En général *ou* fait l'effet d'un son plus ou moins plat, parce que la première partie se forme avec la bouche un peu plus ouverte que pour *o*:; ainsi *ou*. Une assez grande minorité prononçait *kou*, *nou* et *skout* comme *ko*:, *no*: et *sko:t*, c'est à dire avec le même son que dans *to:ləf*.

Quand la diphtongue *ou* est précédée de *j*, elle a souvent quelque ressemblance avec *ou* (voir page 34), de sorte qu'on peut entendre dire dans une boutique tantôt *bljou mar* (= restez seulement) tantôt *bljōu mar* ou une des formes intermédiaires. Proprement ce *j* est un *i* ou *ɪ* très bref, surtout quand on change *o* en *ö*. C'est tout simplement pour des raisons pratiques que j'ai choisi le signe *j*. (Voir page 38).

*ò*, *ò:*, *òə*, *òi*, *ũði*. — La voyelle *ò* a dans ces cinq cas le son de *o* dans le hollandais et l'allemand *geboren*.

La voyelle *ò* dans des mots comme *òp* (= sur), *njògən* (= neuf) etc. a un son un peu plus ouvert que mon *o* dans le hollandais *op*, qui pour ma sensation et mon ouïe est plus fermé que le son *o*: du hollandais *boom*.

J'ai observé une déviation dans la prononciation de la locution généralement connue *rjòxt* & *sljòxt*, où à propos du *j* on peut faire la même remarque que dans la phrase *bljou mar* citée plus haut. Trois de mes sujets d'expérimentation prononçaient à peu près *riòxt* & *slüòxt*, c.-à-d. que le son après *r* et *sl* était décidément

<sup>1)</sup> Dans la comparaison avec d'autres langues il s'agit seulement de la ressemblance acoustique et non de la durée.

autre que *j*, et qu'à la voyelle suivante la langue, encore sous l'influence de *ɪ*, n'avait pas tout à fait pris la position *ɔ̃*.

En prononçant le *ə* de la diphtongue *ɔə* (p.e. *mɔən*) les lèvres se désarrondissent et la langue quitte la position *ɔ̃* pour être portée un peu en avant.

Pour *ɔ̃i* dans *mɔ̃wikə* etc. (Voir page 25.)

*ɔ*, *ɔ̃*, *ou*, *ouə*. — Il n'y a rien de particulier à mentionner au sujet du son *ɔ*. Il est semblable à celui du français *poche*, de l'allemand *Ross*, du hollandais *ros* et est donc moins ouvert que celui de l'anglais *pot*.

*a*, *ã*, *ai*, *aĩ*, *aiə*. — Je traite *a* et *ã* en même temps parce que ces deux sons sont généralement difficiles à distinguer. *a* est presque toujours *ã* (sans retirer la langue autant que possible), et le son de *ã* concorde presque toujours avec celui du français *âme* et de l'allemand *Vater*, mais non avec l'*a* palatal du hollandais *vader*. Plusieurs prononçaient *ã* comme *ã* et *aĩ* comme *aĩ*. Ceux-là seuls qui savaient bien le hollandais faisaient entendre le *ã* palatal en parlant frison. Aussi est ce grâce à eux que j'ai pu décider dans des cas difficiles si c'était *ã* ou *ã* que j'entendais.

La voyelle brève *a* dans la diphtongue *ai* (p.e. *twaintəx*) est évidemment sous l'influence de l'*i* suivant, car elle est un peu plus avancée que l'*ã* dans *ãmər* et *aĩən*.

*E*, *Ẽ*, *iE*, *Eə*. — L'*E* du dialecte de Grouw s'entend e.a. dans l'allemand *Ehre* et le hollandais *leer*. Pour distinguer ce son relâché du son tendu *e* qui sera traité ci-dessous, j'ai été obligé de me servir d'un signe spécial. Je n'ai pas choisi *ɪ* parce que ce signe sert à désigner un son plus fermé que *e*, celui qu'on entend dans les mots hollandais *ik*, *wil* <sup>1)</sup>, etc. Dans la prononciation de la plupart des habitants de Grouw la voyelle de *Ek* (= je, aussi) est plus ouverte que celle du mot hollandais *ik* (= je). Du reste l'*E* bref est loin d'être stable : il varie entre *ɪ* et *Ẽ*.

L'accent tonique dans la diphtongue *iE* est incertain, comme je l'ai déjà dit; tantôt on dirait qu'il tombe sur *i*, tantôt on s' imagine l'entendre sur *Ẽ*. Je n'ai observé cette singulière diphtongue que dans *fietjən* et *fietəx*.

Entre les deux sons de la diphtongue *Eə*, on ne fait point entendre

<sup>1)</sup> Dans ma prononciation du hollandais l'*i* de *ik* est plus fermé que l'*e* de *eer*.

un *i* ou *j* comme son intermédiaire (*glide*). La seule chose qu'on ait à faire c'est de porter la langue en avant pour former *e* et ensuite de la retirer lentement jusqu'à la position neutre pour *æ*.

*e*, *ei*. — Ces sons concordent entièrement avec ceux que l'on entend dans les mots hollandais *heel* (= *he:l*) et *zee* (= *zei*), c.-à-d. qu'à la fin d'un mot *e* devient clairement une diphtongue, tandis qu'en syllabe fermée on n'observe que fort peu ou aucunement le caractère d'une diphtongue dans le son *e*. La prononciation de cette voyelle est celle qu'on entend dans l'allemand *geben*

*i*, *i:*, *iə*. — A la fin d'un mot l'*i* ne devient point diphtongue. On prononce donc *jyni* (= juin) et non *jynij*.

Dans les syllabes finales non-accentuées on passe rapidement sur *iə* dont on fait presque un *jə* bref, p. ex.: *'fro:liə* (= femmes), *'mendiə* (= lundi).

*øy*, *ø*, *ø:*, *y*, *y:* sont les voyelles arrondies d'avant. — Le son *ø* est celui du français *peu* et du hollandais *beuk*. Seulement, dans ma prononciation la voyelle de ce dernier mot a la nature d'une diphtongue: l'arrondissement des lèvres s'accroît progressivement, de sorte que *ø* finit par se changer en *y*; je prononce donc *bøyk*. Mais il y a beaucoup de Hollandais qui disent *bøk*. Dans le frison de Grouw on entend *øy*, p.e.: *grøyt* (= grand) etc.

Il y a encore un *ø* qui, se terminant par un désarrondissement des lèvres, devient diphtongue et se prononce *øə*, p.e.: *snøən* (= samedi). Telle était la prononciation de six de mes sujets d'expérimentation. A l'encontre il y a celle de douze autres qui formaient la première partie de la diphtongue un peu plus ouverte, de sorte qu'elle ressemblait plutôt à la voyelle du hollandais *deur*, ainsi: *snøtən*. C'est pour cette raison que dans les Tableaux ce mot a été inscrit dans deux colonnes. Il en est de même de *skrøən* (= écrit) et *skrøtən*.

La prononciation *snøtən* et *skrøtən* ne se rencontrait que sporadiquement; *snøən* et *skrøən* ne s'entendaient jamais.

Le son correspondant relâché *ø̥*, qui concorde précisément avec le hollandais *deur*, je ne l'ai observé que comme voyelle longue et devant *r*, p.e.: *flø:rəx* (= gai). Chez quelques-uns le son intermédiaire de *ø̥* à *r* (*on-glide*) était si distinct qu'ils disaient en réalité *øə*.

Au sujet de *y* et *y:*, il n'y a rien de particulier à observer qui n'ait déjà été mentionné.

Les voyelles palatales (*mixed* de Sweet) dans le dialecte de Grouw sont: *æ*, *æi*, *ö* et *ə* — Le son *æ* ne se rencontre que long et est toujours suivi de *r*, p.e.: *kæ:rjə* (= (ils) se promènent). C'est une voyelle mi-ouverte, un peu arrondie, légèrement tendue (*low-mixed-narrow-round*), pour laquelle on relève fortement le palais mou. Pour ses qualités acoustiques on peut le comparer à la voyelle de l'anglais *fur* (fū:) dans le parler londonien. Un de mes sujets prononçait *kə:rjə*, comme dans le hollandais *deur*; un autre disait *kæiərjə*, comme dans le hollandais *kuieren* et il y en avait deux qui prononçaient *kæərjə*.

C'est à peu près le même son, également avec le voile du palais sensiblement levé, mais non-arrondi et un peu plus ouvert, que l'on entend dans la combinaison *æi*, p.e.: *stæitsjə* (= arrêtent), *flæitsjə* (= sifflent) etc. C'est la même diphtongue que celle qu'on entend dans le hollandais *lui* (*læi*), *kuieren* (*kæiərə*) etc., mais non dans *stuiten* qui se prononce *stœytə*. Je n'ai entendu ce dernier son à Grouw que dans le mot *'brō:spæyt*.

*ö*. — Cette voyelle, p.e. dans *brötsən* (= cassé), est un peu plus ouverte que celle du hollandais *put*. La mâchoire a à peu près la même position que pour *i*; la langue est relâchée, la pointe touche à peine aux dents inférieures, les lèvres sont légèrement arrondies.

*ə*. — Cette voyelle ne se rencontre que comme son final de diphtongues ou de triphthongues, ou séparément dans des syllabes atones, p. ex.:

*iən* (= un), *hɛə* (= foin), *blvəjə* (= fleurissent), *tən* (= ton), *trɛiə* (= trois), *ma:iə* (= mai), etc.

*trɛtjən* (= treize), *də ɔ:də* (= le vieux), *hɪndət* (= cent), *to:ləf* (= douze), *twaintəx* (= vingt). etc.

La prononciation diffère beaucoup: on entend p.e. toutes sortes de nuances entre *iən* et *iɛn*. Dans les nombres entre 13 et 19 j'ai hésité entre *ə* d'un côté et *e* ou *ɛ* peu accentué de l'autre. Ainsi: *trɛtjən*, *trɛtjɛn* et *trɛtjɛn*, etc. La prononciation prédominante cependant est un son exigeant la configuration suivante de la bouche: mâchoire modérément ouverte, un peu plus que pour *i*, de sorte que pour la diphtongue *iə* l'écartement des mâchoires augmente un peu; langue en position neutre et non tendue; lèvres ni arrondies ni retirées. Après une voyelle

d'avant dans une diphtongue (*iən*, *heə*) la langue peut prendre à peu près la position d'une voyelle d'avant, de sorte qu'on obtient un son tenant le milieu entre *ə* et *e* ou *ɛ*, donc: *ïən*, *hɛ̃* <sup>1)</sup>). Par contre tous mes sujets d'expérimentation disaient: *treiə*, *teksəl*, *tsjerkə*, *bwatsjə*, *müdikə*, *njögən*, *amər*, *olwə*, *sjedzjə*. Il y en avait un qui prononçait le *ə* de *treiə* en arrondissant notablement les lèvres.

## LES CONSONNES.

Les consonnes, soit vocaliques soit soufflées, sont toujours relâchées.

*Laryngales.* — ? et *h*. — Pour ? voir pp. 15 et 26; pour *h* vocalique et *h* soufflé voir p. 24.

Le *h* soufflé ou, si l'on veut, une aspiration s'entend quelquefois devant un mot commençant par *w*, *r* ou *j*. C'est ainsi que j'ai noté p.e : *hwənə* (= coq), *hwantsjə* (= cochet), *hwətsjə* (= petit chapeau), *hrjəxt* & *sljəxt* (= droit et simple), *hrəpt* (= (il) appelle), *hrəkt* (= (il) tend), *hjerən* (= cheveux), à côté de *wənə*, *wantsjə*, *wətsjə*, *rjəxt* & *sljəxt*, *rəpt*, *rəkt*, *jərən*.

Le dernier de ces mots est le seul au sujet duquel j'aie fait des recherches spéciales. Le résultat a été que trois de mes sujets disaient *hjerən*, et que cinq prononçaient *jərən*, ne faisant aucune différence entre ce mot et *jərən* (= années).

*Plosives.* — Les plosives vocaliques aussi bien que les soufflées se trouvent soit au commencement, soit au milieu, soit à la fin <sup>2)</sup>) d'un mot. On les prononce avec peu d'énergie. Seul le *t* au commencement d'un mot semble faire exception. Je trouve du moins plus d'une fois dans mes notes que le *t* de *taŋkja* (= (je) remercie) et de *tu:zən* se prononce avec énergie mais sans aspiration.

D'après la p. 19 le *glide* après une plosive au commencement d'un mot est vocalique dans la plupart des cas. L'oreille perçoit la voix en même temps que l'explosion.

<sup>1)</sup> Pour le son *ə* dans *uə* et *əə* voir pp. 30 et 32.

<sup>2)</sup> Pour autant que j'ai pu m'en assurer *g*, *g*-1 ou *g* n'est jamais consonne finale, à moins que le mot suivant ne commence par une voyelle ou une consonne vocalique.

La plosive vocalique à la fin d'un mot est d'après p 19 ou entièrement ou pour les  $\frac{2}{3}$  vocalique et presque jamais soufflée. Mais dans la majorité des cas elle fait à l'oreille l'impression d'être ou entièrement ou partiellement soufflée. Cependant elle ne dégénère jamais en un *t* ou *p* soufflé. Voici ce que j'ai noté à ce sujet:

	vocalique	soufflée	soufflée à la fin.
<i>frjɛmd</i>	10	6	2
<i>kwab</i>	1	7	5
<i>blvəd</i>	1	1	1

*Nasales.* — Les nasales se forment de la manière ordinaire. La lettre *n* seule donne lieu à quelques remarques, savoir:

1° *n* se vocalise devant *s*, *r* ou *j*, c.-à-d. la pointe de la langue ne ferme pas complètement le passage de l'air sortant de la fosse buccale <sup>1)</sup>. En outre, la voyelle précédente, ou au moins la dernière partie de cette voyelle se nasalise, p.e.: *vɛ:zdɪə* (= mercredi), *fəmə:jə* (= temple mennonite), *jɛ:səm* (= Insum), *rjðxt ɛ sljðxt* (= droit et simple), etc

Dans le mot *fəmə:jə* cependant les circonstances sont un peu différentes: sous l'influence du son *j* le *n* s'est changé en *ɲ* qui s'est vocalisé, comme on s'en aperçoit aisément à la position de la langue. Ce *ɲ* ne se présente que sporadiquement en conséquence de son assimilation avec une consonne palatale qui le suit. C'est de la même manière que dans le parler rapide *n* et *m* devant une consonne labiodentale se changent en *ɱ* (= labiodentale nasale).

2° Quelquefois la vocalisation se fait avant le *d*, qui alors disparaît. Je n'ai observé ce phénomène qu'après *o* dans *brɔ:spəyt* (= pompe à incendie) et dans *'frisɔ:'bɔpə* (= vive la Frise!).

3° Dans le parler rapide *n* fait souvent office de voyelle, p.e.: *tu:zn* (= mille), *brɔtsn* (= cassé), *swan* (= fils), *spwðn* (= copeaux), etc.

4° En prononçant *n* dans *gɔ:nə* (= florin), *rɔ:nə* (= rouge), on courbe la pointe de la langue en haut et on l'appuie derrière les gencives contre l'*arch* (Sweet) de sorte qu'il y a articulation

<sup>1)</sup> C'est pour cette raison que dans la transcription phonétique je supprime *n*, que je remplace dans les syllabes accentuées en notant la voyelle comme longue.

dorsale. De cette manière on donne à l'ò: qui précède un son sourd qui a beaucoup d'analogie avec u. Un seul de mes sujets appuyait la pointe de la langue contre les dents inférieures et articulait par conséquent avec la partie qui se trouve en arrière de la pointe de la langue et que les phonétistes anglais nomment *blade*. Je n'ai pas observé cette particularité dans d'autres mots.

*Latérales.* — Me référant à ce qui a été dit du *l* à la page 26, j'ajouterai ici que je n'ai entendu distinctement la palatale que dans le mot *biljə* (= mugissent) et que pour l'oreille hollandaise le *l* creux au commencement des mots *lɛən* (= salaire), *lɛənə* (= avenue) et *plɛəx* (= fléau) est très remarquable. Dans les mots comme *lɔft* (= air), *ljɔxt* (= lumière), *lɔŋ* (= long) je n'ai observé rien de particulier au sujet de *l*.

*Consonne roulée.* — Le son *r* est toujours vocalique et vibré et ne se prononce jamais autrement qu'avec la pointe de la langue: *rjɔxt* (= droit), *brɔtsən* (= cassé), *kærjə* (= se promènent), *fjɔuər* (= quatre) etc. On le vocalise ou on l'assimile avec la voyelle précédente devant *t*, *d*, *n*, *s*, *z*, p.e.: *twa: a:məs* (= deux seaux) à côté de *a:mər*, *firtjən* (= fjirtjin), *hɔndət* (= hondert), *bwatsjə* (= boartsje), *ma:t* (= hollandais: Maart), *gjetsjə* (= hollandais: Geertje), *hɔd* (= hird), *prɔtəs* (= protters), *mɔən* (= moarn), *ɛəst* (= hollandais: eerst), *hɪndəz ɛŋ kɛi* (= hynders en kij), etc.

On le supprime aussi quelquefois devant *m* et *b*. J'ai noté: *dermaɪ* (= hollandais: daarmee) et *dɛmaɪ*, *fəbɛi* (= hollandais: voorbij), *fəma:ɟə* (= temple mennonite; hollandais: vermaning), mais *harmən* (= Germain).

Le *r* ne disparaît pas devant un *n* faisant fonction de voyelle, p.e.: *ɛ:rn* (= oreilles).

Entre *r* et une plosive il n'y a généralement pas de *glide* clairement perceptible. Je n'ai entendu qu'une fois *tsjɛrɔkə* (= église) au lieu de *tsjɛrkə*. Pour *hr* voir p. 35.

*Fricatives vélaires.* — *x*, *g+*; *x+*, *g*. — Les Frisons de Grouw ne sont pas d'accord en ce qui concerne les fricatives d'arrière. Ils les articulent de deux manières, savoir par le palais mou (*x*, *g+*) et un peu plus en avant, à peu près à la limite du palais mou et du palais dur (*x+*, *g*). Une recherche spéciale à ce sujet, embarrassée par l'articulation peu énergique mentionnée p. 25, a produit le résultat suivant:

	g	g+	g	et	x
<i>njögən</i>	7 fois	7 fois	1 fois		
<i>fugəl</i>	10 "	3 "	1 "		
<i>brɛ:gə</i>	10 "	3 "	1 "		
<i>ɛəgən</i>	7 "	2 "			
<i>da:gə</i>	4 "	4 "	1 "		
<i>frɛ:gjə</i>	9 "		1 "		
<i>ɛəg-ɪ'ledɤ</i>	1 "	6 "			
<i>axt</i>					9
<i>rjəxt ɛ sljəxt</i>				2	12
<i>jɛxt</i>				3	8
<i>twaintəx</i>					10

L'écart dans *ɛəg-ɪ'ledɤ* doit évidemment être attribué à ce que *x* de *ɛəx* devient vocalique sous l'influence de la consonne suivante. Le *g* de *frɛ:gjə* doit probablement être mis sur le compte de la consonne palatale *j* qui le suit. Si on ne fait pas entrer *ɛəg-ɪ'ledɤ* et *frɛ:gjə* en ligne de compte, la prononciation *g* se présente 38 fois, *g+* 19 fois et *g* 4 fois. On peut donc admettre comme règle que la fricative d'arrière vocalique est *g*. Par contre, le tableau montre que la fricative d'arrière soufflée est presque toujours *x*.

Voici les irrégularités que j'ai constatées dans la prononciation de mes sujets :

Il y en avait 10 qui prononçaient *sɛkstjən*,

3 " " *sɛxtjən*,

4 " " *sɛx-tjən*,

1 " prononçait *sɛxstjən*.

14 prononçaient *sɛkstəx*,

3 " *sɛx-təx*,

1 prononçait *sɛxtəx*.

11 prononçaient *va:ksjə* ou *va:kʃə*,

5 " *va:xsə*,

2 " *va:xsjə*.

Il y en avait un qui disait *xrþyt* au lieu de *grþyt*, un autre *ou'g-östas* au lieu de *ou'göstas*; ce dernier probablement sous l'influence du hollandais.

*Fricative palatale.* — Le *j* se prononce avec peu d'énergie et approche, surtout après une consonne, le son de *i* bref. Cependant j'ai préféré la transcription *j* pour ne pas augmenter sans nécessité le nombre, assez grand déjà, des diphtongues et des triphthongues. Pour *hj* voir page 35.

*Fricatives linguales.* — *s, z* — Ces sons se forment ordinairement avec la pointe de la langue à quelques millimètres derrière les incisives d'en haut. Dans cinq des onze cas que j'ai observés intentionnellement, la pointe de la langue se trouvait tout près des dents inférieures ou les touchait.

Les sons *s* et *z* ne sont pas fortement sifflés, parce que l'ouverture entre la langue et les gencives est assez large. C'est pourquoi ils ont souvent, en combinaison avec un *j* qui les suit, la nature de *s'* et de *z'*. C'est ainsi qu'on entend à côté de *bwatsjə, sjedzjə, tsjerkə*, etc., la prononciation *bwatsʹə, sʹjedzʹə, tsʹerkə*, etc. et même: *bwatʹə, fedzə, tsʹerkə*, etc. A remarquer que dans ces combinaisons les lèvres sont toujours entièrement désarrondies, comme en anglais.

*Labiales.* — *f, v; v; w.* — Les consonnes *f* et *v* ne donnent lieu à aucune remarque spéciale. Le son représenté par *v*, p.e. *wt* (= quoi) est identique à la labiodentale qu'on entend dans le mot hollandais *wind*: dans le frison de Grouw cette consonne est régulièrement fricative, par exception elle est plosive. Sauf dans quelques cas sporadiques le *v* n'est pas précédé d'une autre consonne.

Le *w* (voir p. 30) est bilabial, la langue ayant la position de la voyelle suivante. Excepté lorsque il résulte de *hw* (p. 35), il se présente toujours précédé d'une autre consonne, p.e.: *twa*: (= deux), *kwab* (= lobe), *swan* (= fils), *fwar* (= pour), *swir* (= lourd) etc.

Exceptionnellement on prononçait *v* au lieu de *w*. J'ai entendu dire

<i>tva</i> : et <i>twaintex</i>	3 fois,
<i>kwab</i>	1 fois,
<i>swanən</i>	4 fois,
<i>swir</i>	1 fois,
<i>kwædə</i>	1 fois

## CHAPITRE III.

J'ai profité de mon séjour à Grouw pour me faire lire quelques textes en prose et en poésie. Ils fournissent la matière pour le troisième et dernier chapitre de mes recherches. A côté du texte en orthographe ordinaire frisonne se trouve la traduction aussi littérale que possible en français d'après le texte hollandais qui m'a été gracieusement procuré par Monsieur B. H. GORTER et Monsieur S. VAN DORSSEN.

## PHRASES DÉTACHÉES.

Transcript. phonétique.	Orthographe frisonne.	Traduction française.
eg beŋ ɡə' bð: rən tə' ɡrou.	Ik bin geboaren to Grou.	Je suis né à Grouw.
Ek 'vɑ: ʒə tə ʒe: sɑm.	Ik wenje to Irnsum.	Je demeure à Irnsum.
eg be ʒer 'net fən t plak 'ʔov west.	Ik bin hjir net fen 't plak ôf west.	Je n'ai pas quitté cette localité.
'snɔn tə 'medɪə 'twa en twaintɔɣ ou' ɡöstəs 'njɔɡəntjən 'hɔndət en 'treɪə.	Snjeun to middei twa en tweintich Augustus njug-gentjin hûndert en trije.	Samedi après-midi vingt-deux août dix-neuf cent trois.
'frisli: 'bɔpə!	Fryslân boppe!	Vive la Frise!
ət ez 'ð:rl 'u:rə 'ruvɔjən nai ʒnə' w: d(ə).	't Is oardel âre roeijen nei Earnewoude.	Il faut une heure et demie pour ramer [d'ici] à Earnewoude.
lai də' hɔlə 'hei(g) ɡənɔx?	Lei de holle heech genôch?	La tête était-elle [couchée] assez haut?
wi benə mai ʒs 'ʒi: vən.	Wij binne mei ús fi-ven.	Nous sommes cinq.
mə(n) 'he: r wɔl 'e: vɪ wɔt 'fre: ɡjə.	Menhear wol even hwat freegje.	Monsieur veut demander quelque chose.
'nou se wə bə' ɡenə.	Nou scille wy bi-gjinne.	Maintenant nous allons commencer.
wɔl mə(n) 'he: r t fē: stər 'ʔiəpphɔ: də?	Wol menhear 't finster iepen hâlde?	Monsieur veut-il laisser la fenêtre ouverte?

Transcript. phonétique.	Orthographe frisonne.	Traduction française.
<p>vot lait er ð 'jæld in t 'la:d, 'mɛm! ha j t 'sop 'ɔp? ek sel də 'tei ma 'stɛtə.  geən ma 'fʋɔt. 'hait Ez nɛ(t) 'tys.  'va hɛ(t) tɔt 'sain? də 'skwalɔ giet 'ðən. ɔt 'hu:z Ez 'grɔyt. də 'mwɔrə 'stiet 'brik 'dɛ 'kɛ:st ɔp 'rɛkəjə  dɛ 'lait er, ɛ 'sait 'nɛɔt.  'jo:ŋgəbɛtsjə.  ou 'hait, 'dou di 'fi:r bɔpə də 'stjɛrɲ vɛnəs- t(ə)! ɛg bə'taŋkjə dɛi, dɔtɛk də 'he:lɔ 'dai dɛj 'guɔd(h)ɔt <sup>1)</sup> 'prjɔwə mɔxt(ə). 'kleən en 'ʔitɔn, 'ʔɔndər'vɪz <sup>2)</sup> ɛŋ gə'sɔnt(h)ɔt <sup>3)</sup>, 'ʔɔləz vɔt mɛi 'lssɔ, vɔt mɛi 'tsjɛ:stəg vɪz, ha(v) ɛk 'hɔ:n. 'taŋkə, 'taŋkə dɛ(ɾ)'fwar, ou 'bɛ:stə 'hait in ə 'he:məl <sup>4)</sup>! mɪn ɛəg-ɪ'ledɲ <sup>5)</sup> vɔdɔ <sup>6)</sup></p>	<p>Hwat leit er in jild yn 't laed, mem! Hawwe jo 't sop op? Ik seil de thé mar sette. Gean mar foart. Heit is net thús.  Hwa hat dat sein. De skoalle giet oan. 't Hûs is great. De mûrre stiet bryk. Dêr kinst op rek- kinje. Der leit er, en seit neat.  Joungebetke.  O Heit, dû dy fier boppe de stjerren wen- neste! Ik betankje dy, dat ik de hiele dei dyn goedheit prjûwe mocht- te. Klean en iten, on- derwys en gesontheit, alles hwet my lêste, hwet my tsjinstich wier, haw ik hawn. Tanke, tanke der for, ô bêste Heit yn 'e himel! Myn eachlidden wirde swier, en ik moat to</p>	<p>Que d'argent dans le tiroir, mère! As-tu mangé la soupe? Je vais toujours faire le thé. Va-t'en. Père n'est pas à la maison. Qui a dit cela? La classe commence. La maison est grande. Le mur déverse. Vous pouvez compter là-dessus. Le voilà par terre et il ne dit rien.  Prière du soir.  ô Père, toi qui de- meures loin au-dessus des étoiles, je te rends grâce d'avoir pu du- rant toute la journée éprouver ta bonté. Vê- tement et nourriture, instruction et santé, tout ce qui me plai- sait, tout ce qui m'était utile, je l'ai eu. Je t'en remercie, ô bon Père [qui es] aux cieux! Mes paupières s'alour-</p>

<sup>1)</sup> A prononcer lentement: 'guɔdhait.

<sup>2)</sup> On prononce aussi: ʔɔndər'vɪz.

<sup>3)</sup> " " " gəsɔnthait.

<sup>4)</sup> Prononciation hollandisée; devrait être: heməl.

<sup>5)</sup> On entend aussi: ɛəg-ɪ'ledɲ.

<sup>6)</sup> Aussi: vɔrə.

## Transcript. phonétique.

## Orthographe frisonne.

## Traduction française.

'swi:r, en ek mo(t) tɔ	bêd. Forkwikje myn	dissent et je dois me cou-
'bɛ:d. fə(r)'kwɛ:kjə min	wirge lea troch de	cher. Ranime par le doux
'sɪrəgə'leə trɔd də'swi:tə	swiete sliep, en weitse	sommeil mes membres fa-
'slɪəp, en 'wɛ:kjə <sup>1)</sup> fwa(r)	foar myn bêd, as ik	tigués et veille devant
min 'bɛ:d, ɔz ek nɛt 'vɪl,	net wyt, dat ik yn 'e	mon lit quand je ne sau-
dɔt ek in ə 'wɔ:d bɛn;	wrâld bin; hwent dû,	rai pas que je suis au
wɛnt '(d)ou, ou 'lɛvə	o ljeaven Heare, sjuch-	monde; car tu vois tout,
'hɛ:rə, 'sʝɔxst(ə) ɔləs,	ste alles, hearste alles,	ô Dieu très bon, tu en-
'jɛst(ə) ɔləs, ɾek də	ek de kweade minsken	tends tout, les méchants
'kweadə 'mɛ:skən <sup>2)</sup> , ɔz	as it tsjuster is. Tink	aussi quand il fait nuit.
ət 'tsjöstər ɛs. 'tɛɣk 'nɛt	net om it kwea, dat ik	Ne pense pas au mal que
ɔm ət 'kweə, dɔt ek tɛi	dy hjoed dien haw;	je t'ai fait aujourd'hui;
'jvəd 'diən ha; fə(r)'jəu	forjow it my om myn	pardonne-le-moi, pour [l'a-
ət mɛi ɔ(m) min 'sɛləx-	sillichmeitser, dy alle	mour de] mon Sauveur,
'maitser, di 'ɔlə'frvədə	froede bern by him	qui appelle à lui tous les
'bɛn'beɪ(h)em'ɾɔpt, dɛr	ropt, der it nea nin	enfants sages, là où il
ət nɔit <sup>3)</sup> ge(n) <sup>4)</sup> naxt	nacht wirdt.	ne fait jamais nuit.
vɔt. 'ɾa:mən.	Amen.	Amen.

yt: rimən en teltsjəs  
fən də brwɔrɾɪp \*hɔlbɔts-  
ma:. fiedə prentəɣə.

Út: Rimen en Teltsjes  
fen de Broerren  
HALBERTSMA.  
Fjirde Printinge.

Extrait de: *Rimes et*  
*Contes des Frères*  
HALBERTSMA.  
4ième Edition.

ɾyt fən 'hu:s beɪ də  
'bu:r.

də 'mɔvɔnti:d.

ət lʝɔxt 'brɛkt trɔd də  
'griənə gə'dintsjəs. də  
'klɔk 'slɔxt 'jɛlvə 'fi:vən  
də 'vɪldə 'fugəls 'tjɛrm-  
jə u t 'fjɛld. də 'wɔnə

Út-fen-hûs by de  
boer.

De moarntiid.

It ljocht brekt troch  
de griene girdynkes.  
De klok slacht heal-  
wei-fiven. De wylde  
fûgels tjirmje oer 't

En visite  
chez le fermier.

Le matin.

La lumière pénètre au  
travers des petits rideaux  
verts. L'horloge sonne qua-  
tre heures et demie. Les  
oiseaux nocturnes font en-

<sup>1)</sup> A proprement parler *vaitse*, mais cela ne se dit pas à Grouw.

<sup>2)</sup> Ou: 'mɛ:skən.

<sup>3)</sup> A proprement parler *neə*, mais cela ne se dit pas à Grouw.

<sup>4)</sup> *nen* est tombé en désuétude.

Transcript. phonétique.	Orthographe frisonne.	Traduction française.
'kra:it, en də 'lɛpkəz 'liəpə in ə 'fɛnə, də 'prɔtəs 'kwe:lə en 'tsjɔ- tərjə ɔp ət 'uləbvuəd en də 'skwasjən. də 'ʔdiə- fa:r <sup>1)</sup> 'klaphəlɔt. də 'ljörkən 'sjöŋə ur ə 'skwörə, də 'ʔɔ:də 'mɛm 'jɛ(t) tə 'klɔk. „*bɔuk”, 'sɔit sə <sup>2)</sup> , „dɔ: möst ər 'ɔ:kömə <sup>3)</sup> , 'faykə! ɛ 'rö- pə *hɛdə en də 'faint: dɔŋ kɛn də 'ʔɔ:d 'bu:r jɛt ɔt 'lɛzɪ bljowə.” „guəd”, sɔit *bɔuk, ɛ 'vrjout ərəz in ə 'ʔɛ- gən, ɛ 'strikt ur ə 'reədə 'ronə 'ɔŋən. sə 'skout də 'glɛdə 'bɛlp ur ə bɛts'plankə, 'klaɪt (h)ər 'ɔn, ɛ 'röpt *hɛdə en də faint.	fjild. De hoanne kraeit, en de lipkes liepe yn'e finne. De protters kwe- leent tsjotterje opit ûle- boerd en de skoarstien. De earebarre klaphal- zet. De ljurken sjonge oer 'e skurre. De âlde mem heart de klok. „Bauk”, seit hja „dû mast'er ôfkomme, fan- ke! en roppe Hidde en de feint: den kin de âldboer yette hwet liz- zen bljuwe”. „Goed”, seit Bauk, en wrjûwt e'ris yn 'e eagen, en strykt oer 'e reade rou- ne wangen. Hja skouwt de gledde billen oer 'e bêdsplanke, klaeithjar oan, en ropt Hidde en de feint.	tendre des cris plaintifs au-dessus de la campagne. Le coq chante et les van- neaux sautillent dans le pré. Les étourneaux ga- zouillent et gringottent sur le faite du toit et sur la che- minée. La cigogne claque- te Les alouettes chantent au-dessus de la grange. La vieille mère entend l'horlo- ge. „Bauk”, dit elle, „vous devez vous lever, ma fille! allez appeler Hidde et le valet; alors le vieux fermier pourra rester couché encore quelque temps”. — „Bon”, dit Bauk, se frottant les yeux et passant les mains sur ses joues vermeilles et rondes. Ses fesses lisses glissent sur la planche qui borde le lit, elle s'habille et appelle Hidde et le valet.
'dɛ(r)mai ɛz 'ɔləz in t 'spi:r. də 'faint 'jout də 'kɛi 'ɛəst ɔn 'lits 'jɛftə 'hɛə, en *hɛdə bɔ'gɛ:(t) tə 'mjòksjən. *bɛikə, dɪ də 'he:lə 'nɔxt ɔp də 'ʔɔ:d 'bu:r sɪn 'bru:k 'lain hɛt, 'rɛkt (h)ɛm 'yt, en də butyz- 'dò:r 'ʔytgɛəndə, 'snö- fəlt ər ɔp ət 'hiəm ɔm,	Dermei is alles yn 't spier. De feint jowt de ky earst in lyts jefte hea, en Hidde begint to mjoksjen. Byke, dy de hiele nacht op de âldboersyn broek laein het, rekt him út, en de bûthúdoar útgeande snuffelt er op it hiem om, en siket de on-	Après cela tout est en mouvement. Le valet don- ne d'abord aux vaches une petite ration de foin et Hid- de se met à brouetter le fu- mier. Byke <sup>1)</sup> , qui a été couché toute la nuit sur le pantalon du fermier, s'éti- re et, sortant par la porte de l'étable, flairer partout sur la propriété, cherchant

<sup>1)</sup> 'jerəbarə ou 'ɛəbarə est tombé en désuétude.

<sup>2)</sup> ja ne se dit pas.

<sup>3)</sup> On dit aussi 'ɔukòmə.

<sup>1)</sup> = Aide, nom propre donné souvent à des chiens.

Transcript. phonétique.	Orthographe frisonne.	Traduction française.
<p>ɛ 'sikæt də 'ʔɔŋgɔ:zɪ          ɔp. *'bɔuk sɪl no: 'fy:r          ɔn, ɛn 'hɛŋɔt ə(t) 'tsjɛ:-          vɛtər u:r. „mɑ vɛi mɑtə          'ʔɛk vɔt 'ljɔxt 'hɑ,          'sɛit sɔ, ɛ 'skout ət          'rɑm ɔp, ɛ 'smɪt də          fɛ:stɔz 'iəpən, dɔt sɔ          tsjɛn ə 'mɑwərə 'stɔɪtsjə.          'nou stɛkt sɔ (h)ar 'tsjɛ-          pɔ 'trwɑ:ɔ in ə lɔft,          ɛ 'sjɔxt mɑi əm pɛ:r          'frɔmɔlkə 'ʔɛəgən 'ʔu:r-          ɔl in ə 'bli:də 'dɑ:gə          'ʔɔm. ət 'ljɔxtə 'griən          fɔn ə 'sɛmɛr 'krɪtə 'skɪ-          mət trɔ də 'tsjɔkə 'dɔuə.          ət 'jɔŋgwɔd 'hɑfɛlt in ə          li:zɪ. ɔm. də 'rɔpɪntsɔz          'vrɑg-əljə nɑi hɑ 'tɑ, ɛn          'lɑŋhɔlzjə ɔm ɔn 'hɑ:n-          fɔl 'bjɛnə də 'ʔɔ:də 'mɛm          lɛt ət 'mɔlkən in ə 'tsjɛ-          nɔ 'rɛnə. sɔ ɛz 'likvɔl          ə(n) 'mɛ:skə fɔn 'sɛks-          tɔx 'jɪ:r, ɛn 'dɔxs 'tɛlt          sɔ də 'tɪnə 'mɑi 'ɔp,          dɔt ə də 'lɛdɪ 'knɪəzə,          ɛ 'sɪt əm ɔp ə 'tsjɛnə,          ɛn lɛt ət 'mɔlkən (d)ər          'ytrɛnə, dɔt ət 'bru:st.          dɛ(r)mɑi vɔ(t) tɔ 'spɔt-          skutɛl (d)ər 'ɔplɑin, ət          'tsjɛ:lɛd 'fɛ:stɪkɪl, də          pɔlz 'ɔ:slɑin də 'ʔɔ:də          'lɔɪə 'bɔntə vɔt fɔn ə          'stɔ:l 'hɛlə, ɛm bɔ'gɛ:(t)</p>	<p>ganzen op. Bauk set          nou fjûr oan en hin-          get it tsjernwetter oer.          „Mar wy matte ek          hwet ljocht ha”, seit          hja, en skouwt it ræm          op, en smyt de finsters          iepen, dat se tsjin 'e          mûrre stuitsje. Nou          stekt se hjar tsjeppe          troanje yn 'e loft, en          sjocht mei in pear          frijeonlike eagen oeral          yn 'e blide dage om.          It ljochte grien fen'e          simmerkrite skimert          troch de tsjokke dau-          we. It jonggoed haffelt          yn 'e liezen om. Derop-          einkes wraggelje nei          hjar ta, en langhalsje          om in hânfol beane.          De âlde mem lit it          molken yn 'e tsjerne          rinne. Hja is lykwol          in minske fen sekstich          jier, en dochs tilt se de          tine mei op, dat hjar          de lidden knieze, en          set him op 'e tsjerne,          en lit it molken er          útrinne, dat it brûst.          Dermei wirdt de spat-          skûtel er op lein, it          tsjernalid festkile, de          pols oanslein. De âlde          loaye bûnte wirdt fen</p>	<p>les délivres. Bauk allume          alors le feu et pend la mar-          mite contenant l'eau de la          baratte. „Mais nous avons          aussi besoin de lumière”,          dit-elle. Et elle lève la fe-          nêtre et ouvre les volets          avec tant de force qu'ils          heurtent contre la murail-          le. Alors elle met sa jolie          frimousse dehors et de ses          deux yeux doux regarde          de tous les côtés dans l'au-          rore riante. Le vert clair          du „polder” intérieur est          faiblement visible à travers          l'épaisse rosée. Les jeunes          bestiaux happent çà et là          les glaïeuls. Les canards          domestiques s'approchent          en chancelant et tendent          le cou pour avoir une poig-          née de fèves. La vieille mè-          re verse le lait caillé dans          la baratte. C'est une femme          de soixante ans et pourtant          elle soulève le tonnelet à          s'en faire mal aux reins et le          pose sur la baratte et laisse          couler le lait caillé si fort          qu'il en écume. Ensuite on          pose la sébilette <sup>1)</sup> dessus,          on fixe le couvercle avec des          coins, on attache le piston.          On sort le vieux paresseux          brunot de l'écurie et il se          met à baratter de telle fa-</p>

<sup>1)</sup> = rabat-crème.

Transcript. phonétique.	Orthographe frisonne.	Traduction française.
<p>tə 'tsjɛjən, dət ət 'hu:z 'drɔ̃pnt en də 'bɪntɪ 'kreækjə. nou ət 'ʔər 'fɔlk sɛt tə 'mɛlkən, bə'gē:t de 'ʔo:d 'bu:r (h)ɛm 'ɛk tə 'rɛsp. hɛi 'stɪət'ɔp. ɛy 'klaɪt(h)ɛm 'ɔn, ɛ 'snɛɪt fwar ət 'fɔlk ɛlk ən 'tsjɔk 'ʔɔm- stɛk 'brɛə. ɔz dət 'diən es, 'fa:gəl ər ət 'mɛs 'ɔ:ə, ɛ 'stɛkt ət in ə 'skɪə. hɛi 'nɛmt də 'brɛl yt ət 'fɛ.stərbayk, ɛm bə'gē:(t) tə 'k:zɪ in ə „raiz nɑi t 'he.məlsə jə'ryzələm”.</p>	<p>'e stâl helle, en bigint to tsjernjen, dat it hûs droant en de bynten kreakje. Nou it oar folk sit to meltsen, bi- gint de âldboer him ek to rissen. Hy stiet op, en klaeit him oan, en snijt foar it folk elk- mes in tsjok omstik <sup>1)</sup> brea. As dat dien is, faget er it mês ôf, en steckt it yn 'e skie. Hy nimt de brul út it fin- sterbank, en begint to lêzen yn 'e Reis nei it himelsee Jeruzalem.</p>	<p>çon que la maison tremble et que les poutres craquent. Maintenant que les autres domestiques sont occupés à traire, le vieux fermier se met à faire ses prépara- tifs. Il se lève et s'habille et coupe pour chacun de ses gens une grosse tranche de pain. Quand cela est fait, il essuie le couteau et le remet dans le fourreau. Il prend les lunettes sur l'appui de la fenêtre et se met à lire dans le „Voyage à la Jérusalem céleste”.</p>
<p>ət 'mɛlkən ɛz 'diən ət 'fɔlk kɔmt brɪ də 'hūd. də 'ʔo:də 'mɔn nɛmt sin 'ro:n 'brɛ:t- ska:də 'wɔtsjə 'ʔo:ə, ɛm 'bɛt. də 'faɪnt 'gɔbət ɑxtər də 'hʉəd wɑi, ɛy 'gɪ:zjəndə tsjɛm *'bɔuk, 'trɑ:pət ər har ɪndər- vilɪs ɔp ə 'tjɛnɪ, dət sə ət 'laɪtsjən 'ʔɛk nɛt 'rɪnhɔ:də kɛn. 'ɛlk nɛmt sin stɛk 'brɛə, 'laɪt ət ɔp ə 'knebəl, ɛn 'it ər fɔn. də 'ʔo:də 'mɛm ɛz 'bɔy dət ət 'var fɔrd:rjə sɛl, sa hɛt ət (h)ər 'jɔs- tɛrjɔ:n in t 'krys stɔtsɪp. də 'ʔo:d 'bu:r 'kla:gət</p>	<p>It meltsen is dien. It folk komt by de hird. De âlde man nimt syn roun breedska- de hoedke ôf, en bidt. De feint gobbet efter de hoed wei, en gyzjende tsjin Bauk trapet er hjar onderwiles op 'e teannen dat se it lait- sen ek net yn hâlde kin. Eltz nimt syn stik brea, leit it op 'e knibbel, en yt er fen. De âlde mem is bang, dat it waer for- oarje seil, sa het it hjar jisterjoune yn 't krús stitsen. De âldboer kla- get ek oer jichte en de</p>	<p>On a fini de traire. Les gens s'approchent du foyer. Le vieillard ôte son cha- peau rond à large bord et prie. Le valet, regarde en riant derrière son chapeau, sourit à Bauk en clignant des yeux et lui appuie en même temps son pied sur les orteils, de sorte qu'elle aussi ne peut s'empêcher de rire. Chacun prend son quignon, le pose sur le ge- nou et en mange. La vieille mère a peur que le temps change, à cause de la douleur lancinante qu'elle a sentie hier soir dans sa croupe. Le vieux fermier se</p>

<sup>1)</sup> Omstik = tranche coupée tout alentour,  
donc tranche entière; sijdstik = demitranché.

Transcript. phonétique.	Orthographe frisonne.	Traduction française.
'ʔek ur 'jɛxt en də 'sle- mə 'ti:d. hɛi bə'skrɔbət ət jɔŋfɔlk, dət sə sa u:'dwe:lsk nɛt wɛ:zə mɑ- tə, vɔnt (d)ɔt (h)ar də 'ʔe:rɪ jɛt vɔl bə'kɔ:gə vɔdə kɛnə. 'dɛ(r)mɑi ɔz də 'kɔpkɛz ɔm 'pɔntsɔz 'ɔpbɔrəgən <sup>1)</sup> bɛnə, bə- 'rɛ:də də 'fro:liə də 'tsjɛ- nə, ɛm 'bjɛnə də tɪnɪ ɛn 'a:dɪp yɛt. də 'mɔ:liə gɛən ɔn t 'sjɛdrɪdɪ vɔ 'laɪk- jə də 'sɛmɔrdɪkɔz 'ɔp də 'ʔɔ:d'mɔn 'bljout in ə hɔdz hukə ɔm də 'fu- kən tə 'la:pjən, ɛm bə- 'sjɔxt də 'kɔbə mɑi də 'brɛl ɔp ə 'nɔəs.	slimme tiid. Hy bi- skrobbet it jongfolk, dat se sa oerdwealsk net wêze moatte; want dat hjar de earen yette wol bikôge <sup>1)</sup> wirde kinne. Dermei, as de kopkes en pantsjes wei- berge binne, biredde de frouljue de tsjerne, en bjinne de tinen <sup>2)</sup> en aden <sup>3)</sup> út De manljue geane oan 't sjeadri- den, of leikje de sim- merdykjes op. De âld- man bljûwtyn 'e hirds- hoeke om de fûken to laepjen, en bisjocht de kobbe mei de brul op 'e noas . . . . .	plaint aussi de la goutte et des mauvais temps. Il gron- de les jeunes gens [et leur dit] d'être moins bruyants; car pour eux aussi les mau- vais jours peuvent venir. Puis, quand les tasses et les soucoupes ont été mises de côté, les femmes pré- parent le beurre et net- toient les vases et les bas- sins à lait. Les hommes vont transporter les carrés de gazon, ou hausser les dignes d'été. Le vieux reste au coin du foyer pour réparer les nasses et regar- der la poche de la nasse, les lunettes sur le nez ...

Út: *Rimen en Telsjes.*

'groustər 'vɛəgən.	Grouster Weagen.	Vagues de Grouw.
'roljə, 'roljə, 'vɛtər- [ 'vɛəgən,	Rolje, rolje, wetter- [weagen!	Roulez, roulez, vagues [d'eau,
'roljə ɛm 'bru:z ɔm t [ 'ɔ:də 'grɔu!	Rolje en brús om 't [âlde Grou.	Roulez et écumez autour [du vieux Grouw,
mɪrɪ'a:dən fwar yz 'ɛə- [gən	Myriaden for us eagen	Des myriades devant nos [yeux
'flɛəgən, 'stouən ɔm yz [ 'grɔu.	Fleagen, stâuwen [om ús Grou.	Volaient, s'amoncelaient [autour de notre Grouw.

<sup>1)</sup> A Grouw on ne  
dit pas *waibörəgən*.

<sup>1)</sup> Littéralement: qu'on pourra leur mor-  
dre les oreilles.

<sup>2)</sup> *Tinen* = vases au col étroit.

<sup>3)</sup> *Aden* = bassins plats en cuivre. On  
y verse le lait pour l'écrémer.

Transcript phonétique.	Orthographe frisonne.	Traduction française.
'rɔljə, 'rɔljə ys fə'bɛi,	Rolje, rolje us foar- [by!	Roulez, roulez en passant [devant nous!
'hōdə 'friɛzən 'bljowə [vɛi.	Hirde Friezen bliu- [we wy.	Nous restons des Frisons [endurcis.
.	Út: <i>Rimen en Teltsjes</i>	

'sɛmər mōðən.	Simmermoarn.	Matin d'été.
1.	1.	1.
vɔt bɛs(t) tou 'lɛəflək, 'ri:zəndə 'sɛmər mōðən,	Hwet bistou ljeaflik, rizende simmer- [moarn!	Que tu es charmante, Aube du jour d'été,
(ə)t 'ɔpɣeəndə 'sɛntsʃə 'lɑ:kət mɛi 'ðən.	't Opgeande sintsje laket my oan.	Le soleil levant Me sourit.
(ə)t 'wɔntsʃə kra:it: 'kú- [kə'luũ! ət 'doukə rɔpt! 'ruk- [kuũ!	't Hoantsje kraeit: [koekeloe! 't douke ropt: roe- [koekoe!	Le coq chante: [coquerico! Le pigeon roucoule: [roucoucou!
'ɣɛk vɔl 'ɛk 'sjɔɣə 'flɔ:rɛx fən 'tōðən.	Ik wol ek sjonge, fleurich fen toan!	Je veux chanter aussi D'un ton gai.
2.	2.	2.
'ɔləz vɔt 'lɛbət 'dɔxt ər nou 'sinəz bɛi.	Alles hwet libbet docht er nou sines [by,	Tout ce qui vit Y ajoute du sien,
'fɔ:ltʃəz ɛɣ 'kʲɛltʃəs, 'hindəz ɛɣ 'kɛi; 'gʷɔskəz di 'snɛtərʃə, 'skjɛpkəz di 'blɛtərʃə, 'lɑmkəz di 'sprɛɣə, 'ny:vərə 'blɛi	Foaltsjes en kealtsjes, hynders en kij; Goeskes dy snetterje, skiepkjes dy bletterje, Lamkes dy springe nuvere blij.	Poulains et veaux, Chevaux et vaches; Oisons barbotants, Brebis bêlantes, Agneaux bondissants, Excessivement con- [tents.
3.	3.	3.
(ə)t 'ljörkj(ə) in ə 'vɔl- [kən,	't Ljuerkje yn 'e wol- [ken,	L'alouette dans les [nues,

Transcript. phonétique.	Orthographe frisonne.	Traduction française.
(ə)t 'ʔainsj(ə) in t'li:- [zəg 'viət,	't eintsje yn 't lizich [wiet,	le caneton dans [l'eau bordée de [glaïeuls,
(ə)t 'mōskj(ə) ɛn t [swɛltsjə, 'ʔɛlk 'sjòŋt sin 'liət.	'tMoskje en 'tswealtsje, elts sjongt syn liet.	Le moineau et l'hiron- [delle, Chacun chante sa [chanson.
d(ə) 'Eəbarn 'klapərjə,	d'Eabarren klapperje,	Les cigognes claquet- [tent,
'lepkeɜ 'vʝək'ɔpərjə,	leapkes wjukwap- [perje,	Les vanneaux bat- [tent des ailes
'skriəɜ ɔp ə 'hekeə	Skries op 'e hikke	Le francolin sur la [barrière
'rɔpt: 'gritou 'griət.	ropt: grito, griet!	chante: grito, grite!

## 4.

## 4.

## 4.

(ə)k ɒʊə fwar geŋ [go:nə,	'k Woe for gjin goune,	Jene voudrais pas pour [un florin
də k jɛ(t) to 'sliəpən lai,	det 'k yet to sliepen [lei,	être encore couché,
(ə)t ɛz mɛi sa 'nòflək ʔi:r ɔp ə 'dai.	't Is my so nochlik ier op 'e dei.	J'ai tant de plaisir le matin de bonne [heure.
'prɪtəɜ di 'tsjɔtərjə,	Protters dy tsjotterje,	Étourneaux gringot- [tants,
d(ə) 'ɛkstəɜ di 'skɔtərjə,	d'eksters dy skat- [terje,	Pies jasantés,
'ʔɔləɜ ɛs 'flɔ:rəx, 'ʔɛk bɛn ət 'mai.	Alles is fleurich, ik bin it mei.	Tout est gai, je le suis aussi.

W. DIJKSTRA.

(yt: 'fri:s 'liətəbukjə  
fwar 'ɛlkən'ien).(út: *Frysk Lichteboekje*  
for *Eltsenien*).(Extrait du: *Chanson-*  
*nier frison pour tout*  
*le monde*).

**Transcript. phonétique**

**Orthographe frisonne.**

**Traduction française.**

'skɛpəs saŋkjə.

Skippers-sankje.

Chanson de marinier.

1.

1.

1.

fə'jɛt mə<sup>1)</sup> 'nɛt, ɔz 'bɔlə  
[ 'vɪntsʒəz 'va:ɪə,  
ɛn ɛk dən t 'ru:r mɪn  
[ 'saŋkjə sʒɔŋ;  
ɔs 'kru:zə 'vɛəgən t 'glɛ-  
[ də 'skɛp ɔm 'a:ɪə;  
fə'jɛt mə 'nɛt.

Forjit my net, as bolle  
[wyntsjes waeye,  
En ik oan 't roer  
[myn sankje sjong;  
As kroeze weagen 't  
[gledde skip omaeye;  
Forjit my net.

Ne m'oubliez pas quand souf-  
[flent les vents bouffis,  
Et qu'après du gouvernail  
[je chante ma chanson;  
Quand des vagues crépues  
[caressent le glissant bateau,  
Ne m'oubliez pas.

2.

2.

2.

fə'jɛt mə 'nɛt, ɔz mili-  
[ 'u:nɪ 'stjɛrən,  
ɛn t frɔnɔlək 'mwantsʒə  
[ mɛi bə'skɪnt,  
ɛn dou swɪɔt 'dro:m hɛst  
[ in ə 'sɛ:ftə 'fjɛrən;  
fə'jɛt mə 'nɛt.

Forjit my net, as mil-  
[lioenen stjerren,  
En 'tfrjeonlik moan-  
[tsje my biskynt,  
En dou swiet droam'  
[hest yn 'e sêfte fearren;  
Forjit my net

Ne m'oubliez pas quand des  
[millions d'étoiles  
et la lune bienveillante  
[m'éclairent,  
Et quand dans les plumes mol-  
[les vous avez de beaux rêves,  
Ne m'oubliez pas.

3.

3.

3.

fə'jɛt mə 'nɛt, ɔz 'vɛ:ɔd  
[ 'tɔuɔrfleəgən  
mɛi 'slɛŋɔrʒə dɛ(r) 'ɡɔd  
[ ɔt 'wɔl.  
ɔz ɛk ɔmpɔlskjə mai də  
[ 'dɛə fɔwə 'ɛəgən;  
fə'jɛt mə 'nɛt.

Forjit my net, as wrede  
[touwɛrfleagen  
My slingerje der God  
[it wol.  
As ik ompolskje meide  
[dead fɔwə eagen;  
Forjit my net.

Ne m'oubliez pas quand de  
[cruels orages  
Me lancent où Dieu le veut,  
[et  
Quand j'erre, la mort devant  
[les yeux,  
Ne m'oubliez pas.

4.

4.

4.

fə'jɛt mə 'nɛt, ɔz 'vɛ:(d)  
[ də 'stɔwɔrmən 'bɪljə,  
ɛn t 'lɛbən 'hɛŋɔt dən  
[ ə 'trɪɪt;  
ɔz vɛi fə'slaɪndənt nɛ:(t)-  
[ tɔu 'rɪd(ə) ɛn 'jɪljə;  
fə'jɛt mə 'nɛt.

Forjit my net, as wreed  
[de stoarmen bylje,  
En 't libben hinget  
[oan in tried;  
As wy forslein oan 't  
[needtɔu ride en fylje;  
Forjit my net.

Ne m'oubliez pas quand les  
[tempêtes cruelles rugissent,  
Et que ma vie tient à un fil;  
Quand vaincus nous coupons et  
[écorchons nos mains à la  
[corde de sauvetage,  
Ne m'oubliez pas.

<sup>1)</sup> Ou mɛi.

Transcript. phonétique.	Orthographe frisonne.	Traduction française.
5.	5.	5.
<i>fə'jɛt mə 'nɛt ɔ(s) 'swatə</i> [tɔmməlvɛəgən <i>u:'tru:zəlʒə ət 'vɑ:rɪkəs</i> [skɛp, <i>ən ələ e:lə'mɛntɪ 'tsjɛn</i> [ys 'tɛəgən; <i>fə'jɛt mə 'nɛt.</i>	Forjit mynet, as swarte [tommelweagen Oertrúzelje it war- [leas skip, En alle eleminten tsjin [ús teagen; Forjit my net.	Ne m'oubliez pas quand de [noires vagues roulantes Culbutent sur le bateau sans [défense, Et quand tous les éléments se [liguent contre nous, Ne m'oubliez pas.
6.	6.	6.
<i>fə'jɛt mə 'nɛt ɔz v 'ain-</i> [lɛŋ 'jɛt fə'sɛŋkə, <i>ən 'tɛ:rə òn ə 'dʒɛpə 'sei;</i> <i>vəl 'dɔn mai 'trjɛnɪ òm</i> [(m)ə 'tɛŋkə; <i>fə'jɛt mə 'nɛt.</i>	Forjit my net, as w'ein- [ling yet forsinke, En teare yn 'e djippe [sé; Wol den mei triennen [om my tinke; Forjit my net.	Ne m'oubliez pas quand enfin [nous coulons à fond, Et chavirons dans la mer [profonde, Veuillez alors penser à nous [avec des larmes; Ne m'oubliez pas.
út: <i>Rimen en Teltsjes.</i>		

Mot-clef			Moyenne		
	Voyelle				
		<i>tsian</i>	<i>i</i>	<i>ko: rja</i>	Moyenne
		<i>ia</i>		<i>ai</i>	<i>ae</i>
I	—	—	2.	—	—
II	—	—	—	5.75	5.75
III	—	3.75	4.25	—	—
IV	—	—	2.25	4.50	4.50
V	7.5	3.75	4.75	5.	5.
VI	5.5	6.25	4.75	2.50	2.50
VII	2.5	3.50	3.75	8.	8.
VIII	—	1.50	2.50	9.50	9.50



Voyelle	ε		
	ε:	ε	εi
I, 2			
3	1.50	— 1.50	
4			— 2.
4			
II, 2	— 3.	— 3.	
3			— 2.
3			— 2.50
4			
4			
5			
IV, 1			
2	0		
3			
V, 1			
3			
4	0		
5		0	0
6			0
VI, 1			
2	4.50	— 3.	— 2.
2			
VII, 1			
2	0.50	— 1.	0
2			
VIII, 1			
2	2.50		
3		— 1.	
4			— 4.75
Moyenne	— 1.75		
Voyelle hollandaise	— 3.75 bet		



*u* de *mr*

*ó* de *tó:*

*ò* de *njî*

*o* de *ol*  
*ko*











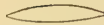



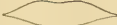


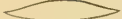








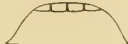















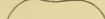

*õ* de *brõ*

*α* de *ka*

*y* de *dy*

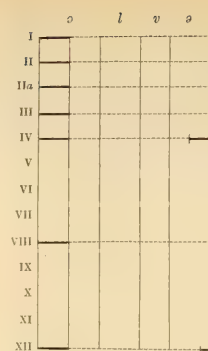
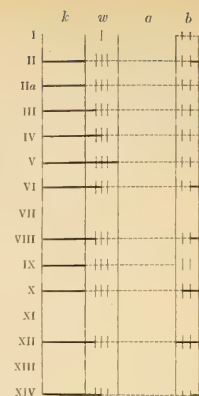
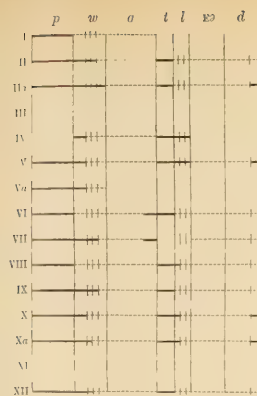
*ó* de *sné*

# III.

	II	V	VI	IX	XII	XIII	XIV
u de <i>mul</i>							
ó de <i>té:lóf</i>				comme <i>mul</i>			
ò de <i>njògən</i>							
o de $\begin{cases} olwə \\ kən \end{cases}$							
ō de <i>brōtsən</i>				comme <i>mul</i>			comme <i>njògən</i>
æ de <i>kærjə</i>		comme <i>olwə</i>		comme <i>mul</i>	comme <i>njògən</i>	comme <i>olwə</i>	
y de <i>dy:vəl</i>				comme <i>mul</i>			
ø de <i>səpən</i>			comme <i>brōtsən</i>	comme <i>mul</i>		comme <i>njògən</i>	comme <i>njògən</i>

I	$l$	$E\vartheta$	$d$	Total	
II					
IIa	.03	(E) 0.05	0.07	0.57	
III				0.64	I
IV					I
V					
Va			0.06	0.67	
VI	.05	0.12	0.12	0.63	
VII				0.53	V
VIII				0.56	V
IX				0.51	
X				0.53	
Xa				0.91	
XI				0.80	X
XII					XI
	.04		0.08	0.67	XI
				0.61	Moye

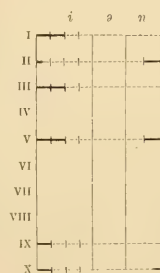
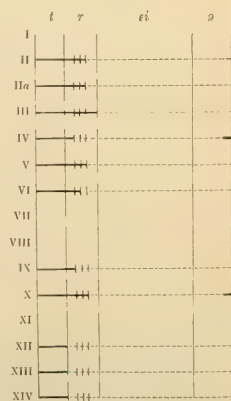
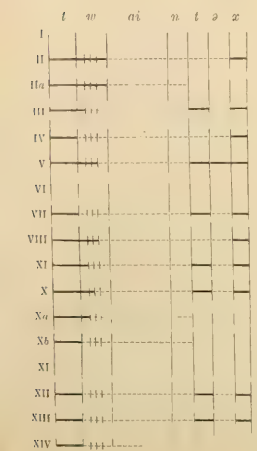
I	$t$	$\vartheta$	$x$	Total	
II					
IIa					
III					I
IV				0.45	I
V					I
VI				0.73	
VII	0.05	0.08	0.07	0.55	
VIII	0.06	0.08	0.07	0.56	V
IX			0.03	0.45	VI
XI	0.05	0.04			
X	0.06	0.08	0.05	0.64	
Xa					X
Xb					XI
XI					
XII	0.02	0.07			XI
XIII	0.05	0.07	0.05	0.56	Moye
XIV					



	p	w	a	t	l	o	d	Total
I								
II	0.20	0.06	0.11	0.05	0.03	(e) 0.05	0.07	0.57
IIa	0.10	0.07	0.15	0.04				0.64
III								
IV								
V	0.30	(a) 0.22					0.06	0.67
Va	0.08	(a) 0.21	0.05	0.05	0.12		0.12	0.63
VI	0.05	0.03	0.18					0.53
VII	0.10	0.09	0.14					0.56
VIII	0.10	(a) 0.17						0.51
IX	0.05	0.05	0.15					0.53
X	0.15	0.15	0.15	0.09				0.91
Xa	0.15	0.12	0.13	0.05				0.80
XI								
XII	1.13	0.07	0.12	0.03				0.67
Мояние	0.12	0.08	0.15	0.05	0.04		0.08	0.61

	k	w	a	b	Total
I					
II	0.18	0.07	0.12	0.08	0.45
IIa	0.18	0.07	0.20		0.45
III	0.06	0.08	0.17		0.31
IV					
V	0.15	0.06	0.24		0.45
VI					
VII					
VIII	0.10	0.05	0.25		0.40
IX	0.14	0.07	0.16	0.05	0.42
X	0.14	0.12	0.18		0.44
XI					
XII					
XIII	0.05	0.11	0.29		0.45
XIV	0.08				0.15
Мояние	0.11	0.08	0.22		0.42

	s	l	v	a	Total
I	0.24 (0.16)				0.40
II	0.28 (0.19)		0.08	0.14	0.50
IIa	0.35 (0.16)		0.13	0.14	0.62
III					0.53
IV				0.07	0.49
V					
VI					
VII					
VIII					0.48
IX					
X					
XI					
XII	0.14 (0.09)	0.09	0.05	0.08	0.39
Мояние	0.23 (0.17)	0.08	0.10		0.48



	t	w	a	n	l	a	x	Total
I								
II								
IIa								
III	0.05	0.06						0.45
IV								
V	0.09	0.09						0.73
VI	0.07	0.08	0.20	0.05	0.08	0.07	0.55	
VII	0.05	0.05	0.19	0.06	0.06	0.08	0.07	0.56
VIII	0.04	0.06					0.03	0.45
IX					0.05	0.04		
X	0.09	0.14	0.22	0.06	0.08	0.05	0.64	
Xa	0.16	0.12	0.25					
Xb	0.12	0.13	0.23					
XI								
XII								
XIII					0.02	0.07		
Мояние	0.07	0.08	0.23	0.05	0.07	0.05	0.56	

	t	r	e	i	a	Total
I						
II						
IIa	0.10	0.07				0.52
III	0.05	0.06				0.47
IV	0.15	0.08				0.67
V						0.70
VI						0.48
VII						
VIII						
IX	0.05	0.09	0.24	0.07		0.45
X	0.08	0.13	0.31	0.14		0.66
XI						0.67
XII	0.08	0.06				3.43
XIII						
XIV						
Мояние	0.08	0.08				0.55

	i	a	n	Total
I	0.15 (0.08)	0.07	0.13	0.35
II	0.15 (0.12)	0.12	0.09	0.36
III	0.14 (0.08)	0.13	0.10	0.37
IV				
V				
VI				
VII				
VIII				
IX	0.18 (0.14)	0.04	0.08	0.30
X	0.19 (0.14)	0.07	0.12	0.38
Мояние	0.16 (0.11)	0.09	0.10	0.35

# LES COURBES DE PLISSEMENT

CHEZ LES

MÉLANGES BINAIRES DE SUBSTANCES NORMALES,

ET SUR LE PLI LONGITUDINAL

PAR

J. J. VAN LAAR.

---

## § 1. La possibilité du type III dans le cas $\pi = \theta^2$ ( $\alpha = 0$ ).

Dans notre dernier Mémoire dans ces Archives [(2) T. X, Deuxième Partie] nous avons traité déjà deux cas spéciaux, le cas  $\beta = 0$  ( $b_1 = b_2$ ) et le cas  $\pi = 1$  ( $p_1 = p_2$ ). Dans le premier de ces cas les calculs nous ont fait voir, que le Type III est impossible pour les mélanges binaires de substances normales, lorsque  $\beta = b_2 - b_1 = 0$ ; quant au deuxième cas, nous avons démontré la possibilité du

Type III, lorsque  $\pi = \frac{p_2}{p_1} = 1$ . Pour des valeurs de  $\theta = \frac{T_2}{T_1} > 1$  et  $< 4,44$  nous aurons le type normal II; lorsque  $\theta$  se trouve entre 4,44 et 9,90, le type III se présentera, et pour toutes les valeurs de  $\theta > 9,90$  on aura le type anomal I.

Les figures suivantes donnent une idée de ces transformations successives des trois types différents. Ils sont tracées toutefois pour une valeur de  $\pi$  un peu différente de l'unité, parce que pour  $\pi = 1$  la branche  $AR_2C_0$  coïnciderait avec la droite  $AB$  ( $v = b$ ). Avec cette valeur de  $\pi$  ( $> 1$ ) correspond une valeur  $\theta_q$  au lieu de 4,44 pour le point Q, et une valeur  $\theta_p$  au lieu de 9,90 pour le point P.

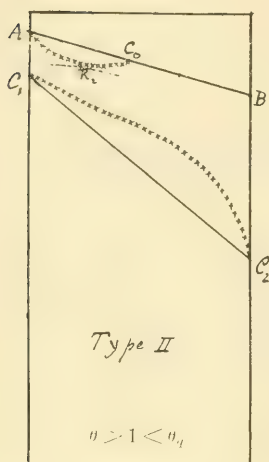


Fig. 1a

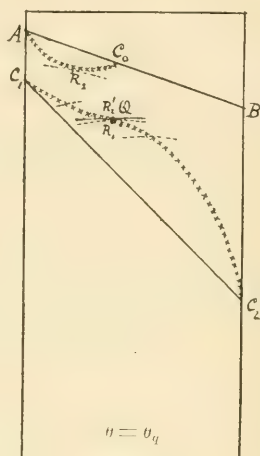


Fig. 1b.

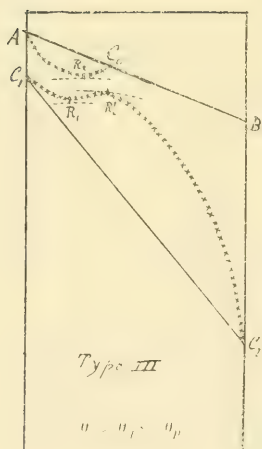


Fig. 1c.

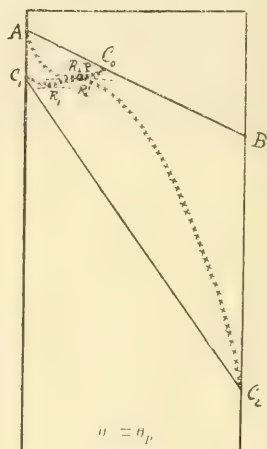


Fig. 1d.

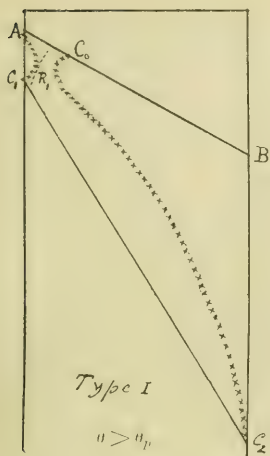


Fig. 1c.

Dans la fig. 1a ( $\theta > 1 < \theta_q$ ) on a encore le type II; dans la fig. 1b ( $\theta = \theta_q$ ) un point d'inflexion  $Q$  se présente dans la courbe de plissement; la fig. 1c ( $\theta > \theta_q < \theta_p$ ) nous fait voir le type III avec deux points de contact  $R_1$  et  $R_2'$  des lignes spinodales avec la courbe de plissement. Ce type disparaît, lorsque le point double  $P$  se présente pour la valeur  $\theta = \theta_p$ , où  $R_2$  et  $R_2'$  coïncident en  $P$  (fig 1d); pour des valeurs de  $\theta > \theta_p$  le type III passe dans le type I (fig. 1e).

Nous connaissons donc de la courbe, qui sépare le type II du type III, seulement les points  $P$  et  $Q$  (voir la fig. 2), et le cours plus précis en est tout-à-fait inconnu jusqu'à présent.

C'est pourquoi nous avons indiqué cette courbe préalablement par une ligne pointillée.

Maintenant nous discuterons un troisième cas, annoncé déjà dans notre Mémoire précédent dans ces Archives (l. c.), c.-à-d. le cas  $\alpha = 0$  ( $a_2 = a_1$ ), ou bien  $\pi = \theta^2$ .

L'équation de la spinodale, viz.

$$RT = \frac{2}{v^3} [x(1-x)(\alpha v - \beta \sqrt{a})^2 + a(v-b)^2], \dots (a)$$

devient dans ce cas:

$$RT = \frac{2}{v^3} [x(1-x)\beta^2 a_1 + a_1(v-b)^2],$$

$\sqrt{a} = \sqrt{a_1} + x\alpha$  étant maintenant  $= \sqrt{a_1}$ . Avec

$$\frac{b_1}{v} = \omega \quad ; \quad \frac{\beta}{v} = n\omega$$

on aura:

$$\frac{b}{v} = \frac{b_1 + x\beta}{v} = \omega(1 + nx),$$

done

$$RT = \frac{2a_1}{v} [x(1-x)n^2\omega^2 + (1 - \omega(1 + nx))^2] \dots (1)$$

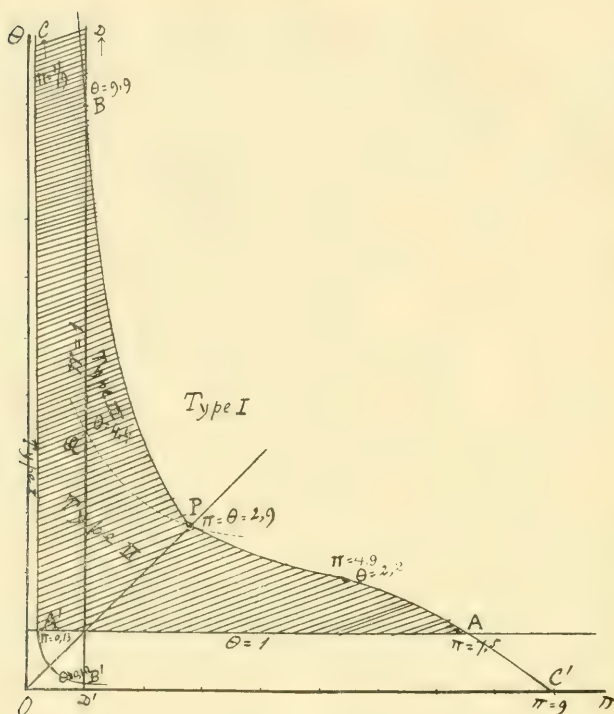


Fig. 2.

L'équation générale de la courbe de plissement en projection  $v, x$ , c.-à-d.

$$(\alpha v - \beta \sqrt{a})^3 [(1 - 2x)v - 3x(1 - x)\beta] + \\ + \sqrt{a}(v - b)^2 \left[ 3(\alpha v - \beta \sqrt{a})(\alpha v - 2\beta \sqrt{a}) + \frac{a(v - b)(v - 3b)}{x(1 - x)} \right] = 0, (b)$$

se transformera en

$$(-\beta \sqrt{a_1})^3 [(1 - 2x)v - 3x(1 - x)\beta] + \\ + 3\beta \sqrt{a_1}(v - b)^2 (-\beta \sqrt{a_1})(-2\beta \sqrt{a_1}) + \frac{a_1 \sqrt{a_1}(v - b)^3 (v - 3b)}{x(1 - x)} = 0,$$

ou bien

$$-a_1^{3/2} \beta^3 v \left[ (1-2x) - 3x(1-x) \frac{\beta}{v} \right] + 6a_1^{3/2} \beta^2 v^2 \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2 + \\ + \frac{a_1^{3/2} v^4 \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^3 \left( 1 - 3 \frac{b}{v} \right)}{x(1-x)} = 0,$$

ou encore :

$$\left( \frac{\beta}{v} \right)^3 \left[ (1-2x) - 3x(1-x) \frac{\beta}{v} \right] - 6 \left( \frac{\beta}{v} \right)^2 \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2 - \\ - \frac{\left( 1 - \frac{b}{v} \right)^3 \left( 1 - 3 \frac{b}{v} \right)}{x(1-x)} = 0.$$

En substituant maintenant pour  $\frac{\beta}{v}$  et  $\frac{b}{v}$  leurs valeurs, on obtient :

$$n^3 \omega^3 \left[ (1-2x) - 3x(1-x)n\omega \right] - 6n^2 \omega^2 (1-\omega(1+nx))^2 - \\ - \frac{(1-\omega(1+nx))(1-3\omega(1+nx))}{x(1-x)} = 0 \dots (2)$$

Le contact d'une ligne spinodale avec la courbe de plissement sera donné par la condition

$$\left( \frac{dv}{dx} \right)_{p,T} = - \frac{\partial F}{\partial x} : \frac{\partial F}{\partial v}, \dots \dots \dots (c)$$

$F=0$  étant l'équation de la courbe de plissement en projection  $v, x$ . Car dans un point de plissement on aura :

$$\left( \frac{dv}{dx} \right)_{sp} = \left( \frac{dv}{dx} \right)_{p,T}.$$

Nous calculerons donc les valeurs de  $\frac{\partial F}{\partial x}$  et  $\frac{\partial F}{\partial v}$  au moyen de l'équation (2). Pour  $\frac{\partial F}{\partial x}$  nous trouverons :

$$\frac{\partial F}{\partial x} = n^3 \omega^3 \left[ -2 - 3(1-2x)n\omega \right] - 12n^2 \omega^2 (1-z)(-\omega n) - \\ - \frac{3(1-z)^2(-\omega n)(1-3z)}{x(1-x)} - \frac{(1-z)^3(-3\omega n)}{x(1-x)} + \\ + \frac{(1-z)^3(1-3z)}{x^2(1-x)^2} (1-2x),$$

lorsque nous écrivons pour abrégier :

$$\frac{b}{v} = \omega(1+nx) = z.$$

Après quelques réductions on trouve donc :

$$\frac{\partial F}{\partial x} = n^3 \omega^3 [-2 - 3(1-2x)n\omega + 12(1-z)] + \frac{6n\omega(1-z)^2(1-2z)}{x(1-x)} + \frac{(1-z)^3(1-3z)(1-2x)}{x^2(1-x)^2} \quad (3)$$

Pour  $\frac{\partial F}{\partial \omega}$  nous trouverons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \omega} = n^3 \omega^3 [-3x(1-x)n] + 3n^3 \omega^2 [(1-2x) - 3x(1-x)n\omega] - \\ - 12n^2 \omega^2 (1-z)(-(1+nx)) - 12n^2 \omega (1-z)^2 - \\ - \frac{3(1-z)^2(-(1+nx))(1-3z)}{x(1-x)} - \frac{(1-z)^3(-3(1+nx))}{x(1-x)}, \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \omega} = 3n^3 \omega^2 [(1-2x) - 4x(1-x)n\omega] - 12n^2 \omega (1-z)(1-2z) + \\ + \frac{6(1+nx)(1-z)^2(1-2z)}{x(1-x)} \quad (4) \end{aligned}$$

Maintenant nous calculerons la valeur de  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T}$ .

Pour l'expression générale nous avons trouvé autrefois :

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} = \frac{\beta - \frac{2\alpha}{RT} \frac{a(v-b)^2}{v^2}}{1 - \frac{2\alpha/v}{RT} \frac{(v-b)^2}{v^2}}.$$

Cela devient donc pour  $\alpha = 0$  :

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} = \frac{\beta}{1 - \frac{2\alpha/v}{RT} (1-z)^2},$$

c.-à-d. en substituant pour  $RT$  sa valeur, donnée par (1) :

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} = \frac{\beta}{1 - \frac{(1-z)^2}{x(1-x)n^2\omega^2 + (1-z)^2}},$$

ou bien

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} = \frac{\beta [x(1-x)n^2\omega^2 + (1-z)^2]}{x(1-x)n^2\omega^2},$$

donc

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} = \beta \left[ 1 + \frac{(1-z)^2}{x(1-x)n^2\omega^2} \right].$$

Or, comme  $\omega = \frac{b_1}{v}$ , nous aurons :

$$\frac{d\omega}{dx} = - \frac{b_1}{v^2} \frac{dv}{dx},$$

et on obtiendra :

$$\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{n,T} = -n\omega^2 \left(1 + \frac{(1-z)^2}{x(1-x)n^2\omega^2}\right), \dots \dots \dots (5)$$

$\frac{\beta}{v}$  étant  $= n\omega$  et  $\frac{b_1}{v} = \omega$

Nous transformerons maintenant les expressions (3) et (4), en substituant pour  $1-2x$  sa valeur, tirée de l'équation de la courbe de plissement (2). Cela donne :

$$1-2x = \frac{6(1-z)^2}{n\omega} + \frac{(1-z)^3(1-3z)}{n^3\omega^3 x(1-x)} + 3x(1-x)n\omega,$$

ou bien, en posant

$$\frac{(1-z)^2}{n^2\omega^2 x(1-x)} = u : \dots \dots \dots (6)$$

$$(1-2x)n\omega = 6(1-z)^2 + (1-z)(1-3z)u + \frac{3(1-z)^2}{u}.$$

Pour  $\frac{\partial F}{\partial x}$  nous trouvons donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x} = n^3\omega^3 \left[ -2 - 18(1-z)^2 - 3(1-z)(1-3z)u - \frac{9(1-z)^2}{u} + \right. \\ \left. + 12(1-z) \right] + 6n^3\omega^3(1-2z)u + \frac{n^3\omega^3(1-3z)u^2}{1-z} \left[ 6(1-z)^2 + \right. \\ \left. + (1-z)(1-3z)u + \frac{3(1-z)^2}{u} \right], \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x} = n^3\omega^3 \left[ (-8 + 24z - 18z^2) - \frac{9(1-z)^2}{u} + 6(1-2z)u + \right. \\ \left. + 6(1-z)(1-3z)u^2 + (1-3z)^2u^3 \right] \dots \dots \dots (3a) \end{aligned}$$

L'expression pour  $\frac{\partial F}{\partial \omega}$  devient,  $\omega(1+nx)$  étant  $= z$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \omega} = 3n^2\omega \left[ 6(1-z)^2 + (1-z)(1-3z)u + \frac{3(1-z)^2}{u} - \frac{4(1-z)^2}{u} \right] - \\ - 12n^2\omega(1-z)(1-2z) + 6n^2\omega z(1-2z)u, \end{aligned}$$

ou bien

$$\frac{\partial F}{\partial \omega} = 3 n^2 \omega \left[ 2(1-z^2) - \frac{(1-z)^2}{u} + (1-2z-z^2)u \right] \dots (4a)$$

Enfin nous pouvons écrire pour (5):

$$-\left(\frac{\partial \omega}{\partial x}\right)_{p,T} = n \omega^2 (1+u) \dots \dots \dots (5a)$$

La condition (c) devient maintenant:

$$-\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,T} \times \frac{\partial F}{\partial \omega} = \frac{\partial F}{\partial x},$$

c.-à-d.:

$$\begin{aligned} & (-8 + 24z - 18z^2) - \frac{9(1-z)^2}{u} + 6(1-2z)u + 6(1-z)(1-3z)u^2 + \\ & + (1-3z)^2u^3 = 3(1+u) \left[ 2(1-z^2) - \frac{(1-z)^2}{u} + (1-2z-z^2)u \right], \end{aligned}$$

ou bien, après réduction:

$$\begin{aligned} & (-11 + 18z - 9z^2) - \frac{6(1-z)^2}{u} + 3(-1-2z+3z^2)u + \\ & + 3(1-6z+7z^2)u^2 + (1-3z)^2u^3 = 0. \end{aligned}$$

On peut diviser cette équation, après multiplication par  $u$ , par  $(u+1)^2$ , et l'on obtiendra alors la relation simple

$$\underline{(1-3z)^2u^2 + (1-6z+3z^2)u - 6(1-z)^2 = 0} \dots (\alpha)$$

Cette relation, combinée avec l'équation de la courbe de plissement, c.-à-d.

$$(1-2x)n\omega = 6(1-z)^2 + (1-z)(1-3z)u + \frac{3(1-z)^2}{u},$$

et avec

$$u = \frac{(1-z)^2}{n^2\omega^2x(1-x)} \quad ; \quad z = \omega(1+nx),$$

donne la solution de notre problème.

En posant

$$(1-z) \left[ (1-3z)u + 3(1-z) \left( 2 + \frac{1}{u} \right) \right] = P, \dots (\beta)$$

on aura:

$$(1-2x)^2 n^2 \omega^2 = P^2,$$

ou bien

$$n^2 \omega^2 - 4x(1-x)n^2 \omega^2 = P^2,$$

c.-à-d.

$$n^2 \omega^2 = P^2 + \frac{4(1-z)^2}{u},$$

donc

$$n\omega = -\sqrt{P^2 + \frac{4(1-z)^2}{u}} \dots \dots \dots (\gamma)$$

Le signe + ne satisfera pas.

Pour  $x$  nous aurons en vertu de  $(1-2x)n\omega = P$ :

$$x = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{P}{n\omega} \right) \dots \dots \dots (\delta)$$

La valeur de  $\omega$  peut être calculée de  $z = \omega(1+nx)$ , donnant:

$$\omega = z - n\omega x \dots \dots \dots (\epsilon)$$

Et finalement on obtient la valeur de  $n$  au moyen de

$$n = \frac{n\omega}{\omega} \dots \dots \dots (\varphi)$$

Pour chaque valeur de  $z$  on peut donc calculer la valeur correspondante de  $u$  au moyen de l'équation quadratique ( $\alpha$ ). Alors les équations ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ), ( $\delta$ ), ( $\epsilon$ ) et ( $\varphi$ ) donneront successivement les valeurs correspondantes de  $P$ ,  $n\omega$ ,  $x$ ,  $\omega$  et  $n$ . [En vertu de la relation (6) la valeur de  $u$  ne peut pas être négative].

Dans notre cas, où  $\pi = \theta^2$ , la relation  $n = \frac{\theta}{\pi} - 1$  deviendra:

$$n = \frac{1}{\theta} - 1.$$

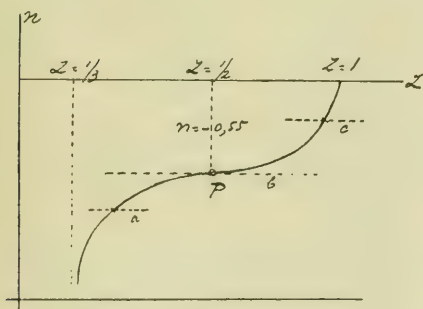


Fig. 3.

Et puisque dans le domaine du type III la valeur de  $\theta$  doit être nécessairement  $< \theta_p$ , où  $\theta_p$  représente la valeur de  $\theta$  dans le point double  $P$ , on aura aussi:

$$n < n_p.$$

Pour le point double nous avons trouvé autrefois  $\theta_p = 2,22$ , donc  $n_p = -0,55$ . Il faut donc que la valeur de  $n$  soit  $> -0,55$ .

Or, le calcul des formules (a) jusqu'à (φ) donne une allure pour la courbe  $n=f(z)$  comme l'indique la figure 3. Et tout comme dans le cas  $\pi=\theta$  ( $b_1=b_2$ ), que nous avons discuté dans notre Mémoire précédent, le type III sera donc également impossible dans le cas  $\pi=\theta^2$ , que nous venons de discuter.

Voici d'ailleurs un résumé des diverses valeurs correspondantes.

$z$	$n$	$P$	$n\omega$	$x$	$\omega$	$n$
1	0,500	0	0	0,333	1	0
0,9	0,711	— 0,0187	— 0,0238	0,107	0,903	— 0,0264
0,8	1,074	+ 0,0510	— 0,3893	0,566	1,020	— 0,382
0,7	1,693	+ 0,1408	— 0,4822	0,646	1,012	— 0,477
0,6	2,893	+ 0,2001	— 0,5111	0,696	0,956	— 0,535
0,5	6,000	+ 0,1250	— 0,4270	0,646	0,776	— 0,5502
0,494	6,326	+ 0,1148	— 0,4184	0,630	0,758	— 0,5502 (Point double)
0,49	6,593	+ 0,0986	— 0,4093	0,620	0,744	— 0,5502
0,48	7,290	+ 0,0657	— 0,3908	0,584	0,708	— 0,5517
0,47	8,120	+ 0,0248	— 0,3728	0,533	0,669	— 0,5574
0,46	9,051	— 0,0110	— 0,3592	0,485	0,634	— 0,5665
0,40	25,15	— 0,8148	— 0,8492	0,0203	0,417	— 2,035
0,33	$\infty$	— $\infty$	— $\infty$	0	0,333	— $\infty$

Dans le point double la courbe  $n=f(z)$  présente donc un point d'inflexion, et il n'y aura jamais deux valeurs de  $z$  pour une même valeur de  $n$ , d'où résulte l'impossibilité du type III dans le cas présent.

Il paraît donc, que la ligne pointillée de la fig. 2 rencontre la courbe  $DBAC'$  dans le point  $\pi=\theta=2,9$ , et que le type III existe donc seulement dans le domaine très restreint entre  $\pi=\theta$  et  $\pi=1$ , lorsque les valeurs de  $\theta$  sont supérieures à 2,89, resp. 4.44. Il faut donc, que les deux températures critiques soient assez différentes entre elles, mais que le rapport  $T_2/T_1$  ne dépasse pas la valeur  $\theta_p$  du point double. (Voir la fig. 2).

*Remarque.* Nous insistons encore une fois sur le fait, que les résultats numériques de notre examen subiront une modification, quand  $b$  n'est plus indépendant de  $v$  et de  $T$ , ou bien quand l'une des composantes ou les deux seraient des substances dites „associatives”. Alors les types III et I se présenteront déjà pour des valeurs de  $\theta$  plus faibles, les valeurs de  $\pi$  restant les mêmes —

mais *qualitativement* tout restera le même. Cela est déjà clair par le fait, que l'introduction de la supposition tout-à-fait générale  $b_1 \lesseqgtr b_2$  au lieu de la supposition simplifiée  $b_1 = b_2$  (voir notre premier Mémoire dans ces Archives) n'a changé rien du tout quant à l'existence d'un point double dans la courbe de plissement pour certaines valeurs correspondantes de  $\theta$  et de  $\pi$ ; et également par le fait que les calculs pour la limitation du type III (dans le second Mémoire dans ces Archives, l. c.) peuvent être effectués dans le même cas général  $b_1 \lesseqgtr b_2$ . Les phénomènes restent donc entièrement identiques pour des couples de valeurs pour  $b_1$  et  $b_2$  très différents, et ne changeront donc essentiellement non plus, quand un couple de valeurs, se rapportant p. e. aux circonstances critiques de l'une des deux composantes, subit des variations, soit par association, soit par d'autres causes, lorsque  $v$  ou  $T$  varient — de même que p. e. les phénomènes critiques pour une substance simple ne changeront pas essentiellement, quand  $b$  n'est plus une constante, mais dépend de  $v$  et  $T$ , où bien lorsque cette substance forme des molécules complexes.

## § 2. Quelques remarques générales.

Maintenant nous tâcherons de trouver la solution du problème de contact d'une spinodale avec la courbe de plissement dans le cas le plus général, que  $\pi$  et  $\theta$  ont tous les deux des valeurs quelconques. Mais auparavant quelques remarques très générales.

Résumons encore les conditions du problème.

Le simple contact est donné par les deux équations

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{v,T} = -\frac{\partial F}{\partial x} : \frac{\partial F}{\partial v} \quad ; \quad F=0, \dots \dots \dots (7)$$

$F=0$  étant l'équation de la courbe de plissement. Puisqu'il y a deux variables  $v$  et  $x$ , cela implique pour un couple de valeurs de  $\pi$  et  $\theta$  une (deux ou trois) valeur distincte de  $v$  et une (deux ou trois) valeur correspondante pour  $x$ .

Mais si l'on pose la question: quelles sont les conditions pour que deux points de contact coïncident en un seul point de contact  $Q$  (point d'inflexion de la courbe de plissement), nous avons encore la condition supplémentaire

$$\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{v,T} = 0.$$

Cela donne, puisque

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pl} = -\frac{\partial F}{\partial x} : \frac{\partial F}{\partial v},$$

la relation

$$F'_v(F''_{x^2} + F''_{x,v}\varphi) - F'_x(F''_{x,v} + F''_{v^2}\varphi) = 0,$$

$$\text{où } \varphi = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{pl} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{v,T}.$$

Mais comme  $F'_x : F'_v = -\varphi$ , nous aurons aussi :

$$\underline{F''_{x^2} + 2\varphi F''_{x,v} + \varphi^2 F''_{v^2} = 0} \quad \dots \dots \dots (8)$$

Les trois relations donneront donc une relation  $\theta = f(\pi)$ , étant la condition pour que se présente le point d'inflexion  $Q$  sur la courbe de plissement, c.-à-d. la transition du type II en III. Dans la figure 2  $\theta = f(\pi)$  représente donc le *lieu* des points  $Q$ , indiqué par la ligne pointillée.

Lorsqu'il y a seulement un seul paramètre, comme dans les cas  $\pi = \theta$ ,  $\pi = 1$ ,  $\pi = \theta^2$ , ou bien dans le cas que nous supposons constant l'un des deux paramètres, nous pouvons facilement démontrer, que dans la représentation graphique de la fig. 3 la courbe  $n = f(z)$  aura une *tangente horizontale* dans le point  $P$ , qui correspond avec le *point double* de la courbe de plissement.

Car  $v$  et  $x$  étant dans ce cas, en vertu de (7), des fonctions de  $n$ , lorsque  $n$  est le paramètre variable dépendant de  $\pi$  ou de  $\theta$ , nous aurons — en différenciant l'équation de la courbe de plissement  $F = 0$  par rapport à  $v$  :

$$\frac{\partial F}{\partial v} + \frac{\partial F}{\partial x} \frac{dx}{dv} + \frac{\partial F}{\partial n} \frac{dn}{dv} = 0,$$

puisque  $n$  et  $x$  sont aussi des fonctions de  $v$ .

En écrivant maintenant —  $\varphi F'_v$  au lieu de  $F'_x$ , nous obtenons :

$$F'_v - \varphi F'_v \frac{dx}{dv} + F'_n \frac{dn}{dv} = 0.$$

Mais puisque  $F'_v = 0$  pour le point double, et parceque  $F'_n$  ne sera pas, en général, zéro dans ce cas — il faut nécessairement que nous ayons :

$$\frac{dn}{dv} = 0, \text{ c.-à-d. } \frac{dn}{dz} = 0,$$

lorsque  $z$  dépend de  $v$  seulement.

C'est donc une propriété générale, et nous pouvons demander si dans le cas  $\pi = 0$ , que nous avons discuté dans notre Mémoire précédent dans ces Archives, il y a vraiment un point d'inflexion  $Q$ , avec contact avec la spinodale, dans la courbe de plissement, qui coïncide avec le point  $P$ . En d'autres termes, on n'a pas de certitude, si le lieu des points  $Q$  (la ligne pointillée dans la fig. 2) rencontre le lieu  $BPA$  des points  $P$  dans le point  $\pi = 0$ .

Pour avoir cette certitude, il faut donc substituer les valeurs de  $v$ ,  $x$  et  $\varphi$  du point double  $P$  dans l'équation (8), pour examiner si ces valeurs satisfont à cette équation.

Nous calculerons donc les valeurs de  $F''_{x^2}$ ,  $F''_{x,v}$  et  $F''_{v^2}$  pour le cas  $\pi = 0$ .

Dans notre deuxième Mémoire dans ces Archives nous avons trouvé pour ce cas :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x} &= -2 + 3(1-\omega)^2 + \frac{3\psi^2(1-\omega)^3(1-3\omega)}{x(1-x)} - \frac{\psi^3(1-\omega)^3(1-3\omega)(1-2x)}{x^2(1-x)^2} \\ \frac{\partial F}{\partial \omega} &= -6\psi(1-\omega) - \frac{6\psi^3(1-\omega)^2(1-2\omega)}{x(1-x)} \end{aligned} \right\}$$

Nous avons par conséquent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} &= \frac{6\psi(1-\omega)^3(1-3\omega)}{x(1-x)} - \frac{6\psi^2(1-\omega)^3(1-3\omega)(1-2x)}{x^2(1-x)^2} + \\ &+ \frac{2\psi^3(1-\omega)^3(1-3\omega)}{x^2(1-x)^2} + \frac{2\psi^3(1-\omega)^3(1-3\omega)(1-2x)^2}{x^3(1-x)^3} \quad (a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \omega^2} &= 6\psi - \frac{6\psi^3}{x(1-x)} [-2(1-\omega)^2 - 2(1-\omega)(1-2\omega)] = \\ &= 6\psi + \frac{12\psi^3}{x(1-x)} (1-\omega)(2-3\omega) \dots \dots \dots (b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \omega} &= -6(1-\omega) - \frac{18\psi^2(1-\omega)^2(1-2\omega)}{x(1-x)} + \\ &+ \frac{6\psi^3(1-\omega)^2(1-2\omega)(1-2x)}{x^2(1-x)^2} \dots \dots (c) \end{aligned}$$

La grandeur  $\omega$  représente ici  $\frac{b}{v} = \frac{b_1}{v}$ , tandis que  $\psi =$   
 $= \varphi + x$ , où  $\varphi$  désigne  $\frac{\sqrt{a_1}}{\alpha}$ .

Enfin la grandeur  $\varphi_{pl} = \left( \frac{dv}{dx} \right)_{p,T}$  est donné par (Ces Archives, l. c.)

$$\left( \frac{d\omega}{dx} \right)_{p,T} = \frac{\psi \omega (1-\omega)^2}{x(1-x)} \dots \dots \dots (d)$$

Pour le point double  $P$  nous avons trouvé autrefois (voir notre premier Mémoire dans ces Archives) pour le cas  $\pi = 0$ :

$$\begin{aligned} \omega &= {}^{1/3} \sqrt[3]{3} \quad ; \quad \psi = {}^{1/4} (3 \sqrt[3]{2} + \sqrt[3]{6}) = {}^{1/4} \sqrt[4]{6} (1 + \sqrt[3]{3}) \\ \psi^2 &= {}^{3/4} (2 + \sqrt[3]{3}) \quad ; \quad x(1-x) = {}^{1/4} (-1 + \sqrt[3]{3}) \quad ; \quad x = {}^{1/2} - {}^{1/4} (\sqrt[3]{6} - \sqrt[3]{2}), \\ \text{done} \end{aligned}$$

$$1 - 2x = {}^{1/2} (\sqrt[3]{6} - \sqrt[3]{2}) = {}^{1/2} \sqrt[2]{2} (-1 + \sqrt[3]{3}) \quad ; \quad \frac{1 - 2x}{x(1-x)} = 2 \sqrt[3]{2}.$$

Pour  $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$  on obtient par suite, en substituant:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} &= \frac{2\psi(1-\omega)^3(1-3\omega)}{x(1-x)} \left[ 3 - \frac{3\psi(1-2x)}{x(1-x)} + \frac{\psi^2}{x(1-x)} + \right. \\ &\quad \left. \frac{\psi^2(1-2x)^2}{x^2(1-x)^2} \right] = \frac{{}^{1/4} 16(1+\sqrt[3]{3})(1-{}^{1/4}\sqrt[4]{3})^3(1-\sqrt[3]{3})}{{}^{1/4}(-1+\sqrt[3]{3})} \left[ \right. \\ &\quad \left[ 3 - {}^{1/4} 16(1+\sqrt[3]{3})21 + {}^{3/4} \frac{(2+\sqrt[3]{3})}{({}^{1/4}(-1+\sqrt[3]{3}))} + {}^{1/4} (2+\sqrt[3]{3})(2\sqrt[3]{2})^2 \right] = \\ &= - \frac{2\sqrt[3]{6}(1+\sqrt[3]{3})(\sqrt[3]{3}-1)^3}{3\sqrt[3]{3}} \left[ 3 - 3\sqrt[3]{3}(1+\sqrt[3]{3}) + \right. \\ &\quad \left. + {}^{3/2} (5+3\sqrt[3]{3}) + 6(2+\sqrt[3]{3}) \right] = \\ &= - {}^{4/3} \sqrt[4]{3} 2 (\sqrt[3]{3}-1)^2 \left[ 3 - 3\sqrt[3]{3} - 9 + {}^{15/2} + {}^{9/2} \sqrt[3]{3} + 12 + 6\sqrt[3]{3} \right] = \\ &= - {}^{8/3} \sqrt[3]{2} (2 - \sqrt[3]{3}) ({}^{27/2} + {}^{15/2} \sqrt[3]{3}) = \\ &= - 4 \sqrt[3]{2} (2 - \sqrt[3]{3}) (9 + 5\sqrt[3]{3}) = - 4 \sqrt[3]{2} (3 + \sqrt[3]{3}) = \\ &= - 4 \sqrt[3]{6} (1 + \sqrt[3]{3}). \end{aligned}$$

Pour  $\frac{\partial^2 F}{\partial \omega^2}$  on trouve:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \omega^2} &= 6\psi \left[ 1 + \frac{2\psi^2}{x(1-x)} (1-\omega)(2-3\omega) \right] = \\ &= {}^{3/2} \sqrt[3]{6} (1 + \sqrt[3]{3}) \left[ 1 + \frac{{}^{3/2} (2 + \sqrt[3]{3})}{{}^{1/4} (-1 + \sqrt[3]{3})} (1 - {}^{1/3} \sqrt[3]{3}) (2 - \sqrt[3]{3}) \right] = \end{aligned}$$

$$= {}^{3/2}\sqrt{6}(1+\sqrt{3})\left[1+\frac{6(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}(-1+\sqrt{3})}\right] = {}^{3/2}\sqrt{6}(1+\sqrt{3})(1+2\sqrt{3}) = \\ = {}^{3/2}\sqrt{6}(7+3\sqrt{3}).$$

La grandeur  $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \omega}$  devient:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \omega} = -6(1-\omega)\left[1+\frac{3\omega^2(1-\omega)(1-2\omega)}{x(1-x)} - \frac{\omega^3(1-\omega)(1-2\omega)(1-2x)}{x^2(1-x)^2}\right] = \\ = -6(1-{}^{1/3}\sqrt{3})\left[1+\frac{{}^{9/4}(2+\sqrt{3})(1-{}^{1/3}\sqrt{3})(1-{}^{2/3}\sqrt{3})}{{}^{1/4}(-1+\sqrt{3})} - \right. \\ \left. - \frac{{}^{1/4}\sqrt{6}(1+\sqrt{3}) \cdot {}^{3/4}(2+\sqrt{3})(1-{}^{1/3}\sqrt{3})(1-{}^{2/3}\sqrt{3}) \cdot 2\sqrt{2}}{{}^{1/4}(-1+\sqrt{3})}\right] = \\ = -6(1-{}^{1/3}\sqrt{3})\left[1+\frac{9(2+\sqrt{3})(\sqrt{3}-2)}{(\sqrt{3})^2} - \right. \\ \left. - \frac{3\sqrt{3}(1+\sqrt{3})(2+\sqrt{3})(\sqrt{3}-2)}{(\sqrt{3})^2}\right] = \\ = -6(1-{}^{1/3}\sqrt{3})[1-3+\sqrt{3}(1+\sqrt{3})] = \\ = -6(1-{}^{1/3}\sqrt{3})(1+\sqrt{3}) = \\ = -4\sqrt{3}.$$

Finalement nous calculons pour la grandeur  $\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,r}$ :

$$\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,r} = \frac{{}^{1/4}\sqrt{6}(1+\sqrt{3}) \cdot {}^{1/3}\sqrt{3}(1-{}^{1/3}\sqrt{3})^2}{{}^{1/4}(-1+\sqrt{3})} = \\ = \frac{\sqrt{2}(1+\sqrt{3})(\sqrt{3}-1)}{(\sqrt{3})^2} = \\ = {}^{2/3}\sqrt{2}.$$

La relation (8) devient donc:

$$-4\sqrt{6}(1+\sqrt{3}) + {}^{4/3}\sqrt{2}(-4\sqrt{3}) + {}^{8/9} \cdot {}^{3/2}\sqrt{6}(7+3\sqrt{3}) = 0,$$

ou bien

$$-4\sqrt{6} - 12\sqrt{2} - {}^{16/3}\sqrt{6} + {}^{28/3}\sqrt{6} + 12\sqrt{2} = 0,$$

et nous voyons que la condition (8) est vérifiée en effet par les données du point double  $P$ , et que la courbe  $QP$  (voir fig. 2) rencontre la courbe  $BPA$  dans le point  $P$ . Car cette courbe  $BPA$  est donnée par les équations

$$F = 0 \quad ; \quad \frac{\partial F}{\partial x} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial F}{\partial \omega} = 0, \dots \dots \dots (\alpha)$$

tandis que la courbe  $QP$  est donnée par

$$F=0 \quad ; \quad \frac{\partial F}{\partial x} + \varphi \frac{\partial F}{\partial \omega} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + 2\varphi \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \omega} + \varphi^2 \frac{\partial^2 F}{\partial \omega^2} = 0, \quad (\beta)$$

Et nous avons vu que les trois équations  $(\alpha)$  sont compatibles avec les trois équations  $(\beta)$ , lorsque  $\pi = \theta$ .

*Remarque.* Dans le point double, où  $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ ,  $\frac{\partial F}{\partial \omega} = 0$ , l'équation  $\frac{\partial F}{\partial x} + \varphi \frac{\partial F}{\partial \omega} = 0$  se trouve toujours vérifiée identiquement, mais il n'en faut pas conclure, que la spinodale *touche* la courbe de plissement dans le point double.

Car 
$$\varphi = - \frac{\frac{\partial F}{\partial x}}{\frac{\partial F}{\partial \omega}} \quad ; \quad \frac{\partial F}{\partial \omega}$$

prend alors la forme indéterminée  $0/0$ .

Il en est de même avec le point d'inflexion. Car

$$\left( \frac{d^2 \omega}{dx^2} \right)_{p, T} = \left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + 2\varphi \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \omega} + \varphi^2 \frac{\partial^2 F}{\partial \omega^2} \right\} : \frac{\partial F}{\partial \omega}$$

prend alors également la forme indéterminée  $0/0$ .

Nous savons maintenant, que la courbe  $QP$  rencontre la courbe  $BPA$  dans le point  $P$ , où  $\pi = \theta$ . Lorsqu'il y a *intersection*, il existe encore un domaine du type III à la droite du point  $P$ , c-à-d. un domaine, appartenant au type I. où la spinodale *toucherait* deux fois la branche  $C_1 C_2$  (voir fig. 1e) de la courbe de plissement. Mais alors la fig. 3 présenterait un minimum à la droite de  $P$ .

Il se pourrait cependant, que la courbe  $QP$  *toucherait* la ligne  $BPA$ , mais cela n'est pas vraisemblable, car alors nous aurions trouvé pour le cas  $\pi = \theta^2$  dans la fig. 3 un maximum à la gauche du point  $P$ , correspondant à un point d'inflexion  $Q$  dans la courbe de plissement.

### § 3. La possibilité du Type III dans le cas général $\pi > \theta$ .

L'équation  $F=0$  de la courbe de plissement peut s'écrire [voir notre premier Mémoire dans ces Archives, équation (a)]:

$$F = (1-q)^3 \left[ (1-2x) - 3x(1-x)x\omega \right] + 3\psi(1-p)^2(1-q)(1-2q) + \frac{\psi^3(1-p)^3(1-3p)}{x(1-x)} = 0, \quad \dots (a)$$

où  $q = \varphi n \omega$  et  $p = (1 + n x) \omega$ .

Pour  $\frac{\partial F}{\partial x}$  nous avons trouvé [voir l. c. le premier membre de l'équation (b)]:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -2(1-q)^3 + 9(1-p)^2(1-2q)(2q-q^2) - \\ - 3(1-p) \left[ -(1-p)(1-q)(1-2q) + \right. \\ \left. + 2(1-q)(1-2q)q + (1-p)(3-4q)q \right] - \frac{9(1-p)(1-q)^2 q^2}{u} + \\ + 3(1-p) \left[ (1-p)(1-3p) - 2(1-2p)(1-q)q \right] u + \\ + 3(1-p)^3(1-3p)(1-2q)u^2 + (1-p)^3(1-3p)^2 u^3 \quad (b)$$

où

$$u = \frac{\psi^2}{x(1-x)} \frac{1-p}{1-q}.$$

Pour  $\frac{\partial F}{\partial \omega}$  nous trouvons [le premier membre de (c)  $\times \frac{3\psi(1-p)}{\omega u}$ ]:

$$\frac{\partial F}{\partial \omega} = -\frac{3\psi(1-p)}{\omega} \left[ \frac{(1-q)^2 q}{u} + 2 \left[ (1-p)q^2 + p(1-q)(1-2q) \right] - \right. \\ \left. - \left[ (1-p)(1-3p)q - 2(1-2p)p(1-q) \right] u \right],$$

ou bien

$$\frac{\partial F}{\partial \omega} = -\frac{3\psi(1-p)}{\omega} \left[ \frac{(1-q)^2 q}{u} + 2 \left[ p(1-3q+q^2) + q^2 \right] - \right. \\ \left. - \left[ p^2(4-q) - 2p(1+q) + q \right] u \right] \quad (c)$$

Maintenant il faut déduire la valeur générale de  $\left( \frac{d\omega}{dx} \right)_{p,T}$ .

Dans notre deuxième Mémoire nous avons trouvé déjà:

$$\left( \frac{dv}{dx} \right)_{p,T} = \frac{\beta R T - 2\alpha \sqrt{a(1-p)^2}}{R T - 2\frac{\alpha}{v}(1-p)^2},$$

parceque  $\frac{v-b}{v} = 1 - \frac{b}{v} = 1-p$ .

Mais en vertu de l'équation (a) du § 1 (voir plus haut) on a:

$$R T = \frac{2}{v} \left[ x(1-x) \left( \alpha - \beta \frac{\sqrt{a}}{v} \right)^2 + a(1-p)^2 \right],$$

donc

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} = \frac{\beta}{v} \left[ x(1-x)\alpha^2 \left(1 - \frac{\beta}{v} \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^2 + \alpha(1-p)^2 \right] - \alpha \sqrt{\alpha(1-p)^2}$$

Or,

$$\frac{\beta}{v} = n \frac{b_1}{v} = n\omega \quad ; \quad \frac{\sqrt{\alpha}}{\alpha} = \frac{\sqrt{\alpha_1 + x\alpha}}{\alpha} = \varphi + x = \psi,$$

par conséquent:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} = \frac{n\omega [x(1-x)(1-n\omega\psi)^2 + \psi^2(1-p)^2] - \psi(1-p)^2}{\frac{\omega}{b_1} \cdot x(1-x)(1-n\omega\psi)^2}.$$

Mais comme

$$\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,T} = -\frac{b_1}{v^2} \left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T},$$

on aura:

$$\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,T} = -\omega \frac{n\omega [x(1-x)(1-q)^2 + \psi^2(1-p)^2] - \psi(1-p)^2}{x(1-x)(1-q)^2},$$

ou bien

$$\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,T} = -\omega \frac{n\omega x(1-x)(1-q)^2 - \psi(1-p)^2(1-q)}{x(1-x)(1-q)^2},$$

donc

$$\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,T} = -\omega \left[ n\omega - \frac{\psi}{x(1-x)} \frac{(1-p)^2}{1-q} \right],$$

c.-à-d.

$$\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,T} = \frac{\omega}{\psi} \left[ \frac{\psi^2}{x(1-x)} \frac{(1-p)^2}{1-q} - q \right],$$

ou bien

$$\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,T} = \frac{\omega}{\psi} [(1-p)u - q] \dots \dots \dots (d)$$

La condition d'un contact de la ligne spinodale avec la courbe de plissement, c.-à-d.

$$\left(\frac{d\omega}{dx}\right)_{p,T} = -\frac{\partial F}{\partial x} : \frac{\partial F}{\partial \omega},$$

devient donc:

$$\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\omega}{\psi} [(1-p)u - q] \frac{\partial F}{\partial \omega} = 0.$$

Après réduction convenable de l'équation (b) on peut donc écrire :

$$\begin{aligned} & (1-15q^2+8q^3)-6p(1-q-6q^2+4q^3)+3p^2(1-9q^2+6q^3)- \\ & -\frac{9(1-p)(1-q)^2q^2}{u}+3(1-p)\left[(1-2q+2q^2)-\right. \\ & \left.-4p(1-q+q^2)+3p^2\right]u+3(1-p)^3(1-3p)(1-2q)u^2+ \\ & \qquad \qquad \qquad + (1-p)^3(1-3p)^2u^3 \Big| \\ & -3(1-p)\left[(1-p)u-q\right]\left[\frac{(1-q)^2q}{u}+2\left[p(1-3q+q^2)+q^2\right]-\right. \\ & \qquad \qquad \qquad \left.-\left[p^2(4-q)-2p(1+q)+q\right]u\right]=0. \end{aligned}$$

La seconde partie du premier membre de cette équation devient :

$$\begin{aligned} & \frac{3(1-p)(1-q)^2q^2}{u}-3(1-p)^2(1-q)^2q- \\ & -6(1-p)^2\left[p(1-3q+q^2)+q^2\right]u+6(1-p)q\left[p(1-3q+q^2)+q^2\right]- \\ & \qquad \qquad \qquad -3(1-p)q\left[p^2(4-q)-2p(1+q)+q\right]u+ \\ & \qquad \qquad \qquad +3(1-p)^2\left[p^2(4-q)-2p(1+q)+q\right]u^2 \Big|, \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} & \frac{3(1-p)(1-q)^2q^2}{u}-3(1-p)q\left[(1-2q-q^2)-p(3-8q+3q^2)\right]- \\ & -3(1-p)\left[3q^2+2p(1-4q-q^2)-p^2(2-10q+3q^2)\right]u+ \\ & \qquad \qquad \qquad +3(1-p)^2\left[p^2(4-q)-2p(1+q)+q\right]u^2. \end{aligned}$$

L'équation entière devient donc :

$$\begin{aligned} & \left[(1-3q-9q^2+11q^3)-3p(2-6q-2q^2+6q^3)+\right. \\ & \left.+3p^2(1-3q-q^2+3q^3)\right]-\frac{6(1-p)(1-q)^2q^2}{u}+ \\ & +3(1-p)\left[(1-2q-q^2)-2p(3-6q-q^2)+p^2(5-10q+3q^2)\right]u+ \\ & +3(1-p)^2\left[(1-q)-2p(3-3q)+p^2(7-7q)\right]u^2+ \\ & \qquad \qquad \qquad + (1-p)^3(1-3p)^2u^3=0, \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} & (1-q)\left[(1-2q-11q^2)-6p(1-2q-3q^2)+3p^2(1-2q-3q^2)\right]- \\ & -\frac{6(1-p)(1-q)^2q^2}{u}+3(1-p)^2\left[(1-2q-q^2)-p(5-10q+3q^2)\right]u+ \\ & +3(1-p)^2(1-q)(1-6p+7p^2)u^2+(1-p)^3(1-3p)^2u^3=0. \quad (e) \end{aligned}$$

Avant de procéder plus loin, nous examinerons si cette dernière équation devient identique aux équations, que nous avons déduit dans les cas spéciaux  $\pi = 0$  ( $q = 0$ ) et  $\pi = 1$  ( $p = q$ )

Lorsque  $q = 0$ , l'équation (e) devient:

$$(1 - 6p + 3p^2) + 3(1 - p)^2(1 - 5p)u + 3(1 - p)^2(1 - 6p + 7p^2)u^2 + (1 - p)^3(1 - 3p)^2u^3 = 0,$$

c.-à-d. avec  $u' = (1 - p)u$ :

$$(1 - 6p + 3p^2) + 3(1 - p)(1 - 5p)u' + 3(1 - 6p + 7p^2)u'^2 + (1 - 3p)^2u'^3,$$

tout-à-fait identique à l'équation sur le page 43 de notre deuxième Mémoire dans ces Archives. Cette équation était divisible par  $(u' + 1)^2$ .

Avec  $p = q$  l'équation (e) devient, après division par  $(1 - p)^3$ :

$$(1 - 6p - 9p^2) - \frac{6p^2}{u} + 3(1 - 6p + 3p^2)u + 3(1 - 6p + 7p^2)u^2 + (1 - 3p)^2u^3 = 0,$$

où  $u = \frac{\psi^2}{x(1-x)}$ ; et encore identique à l'équation, que nous avons déduit sur le page 48 du Mémoire cité, et qui était divisible par  $(u + 1)^3$ .

Nous présumons donc, que l'équation (e) est peut-être divisible par  $(1 - p)u + (1 - q)$ , ou bien par  $[(1 - p)u + (1 - q)]^2$ .

Posons

$$(1 - p)u = u',$$

alors la relation (e) devient, après multiplication par  $u'$ :

$$(1 - 3p)^2u'^3 + 3(1 - q)(1 - 6p + 7p^2)u'^3 + 3(1 - p)[(1 - 2q - q^2) - p(5 - 10q + 3q^2)]u'^2 + (1 - q)[(1 - 2q - 11q^2) - 6p(1 - 2q - 3q^2) + 3p^2(1 - 2q - 3q^2)]u' - 6(1 - p)^2(1 - q)^2q^2 = 0.$$

Cette équation est en effet divisible par  $u' + (1 - q)$ , et donne:

$$(1 - 3p)^2u'^3 + 2(1 - q)(1 - 6p + 6p^2)u'^2 + [(1 - 2q - 5q^2) - 6p(1 - 2q - q^2) + 3p^2(1 - 2q - q^2)]u' - 6(1 - p)^2(1 - q)q^2 = 0.$$

Mais cette dernière équation est divisible encore une fois par  $u' + (1 - q)$ , et le résultat sera:

$$(1 - 3p)^2u'^2 + (1 - q)(1 - 6p + 3p^2)u' - 6(1 - p)^2q^2 = 0, \quad . \quad (1)$$

étant la condition la plus générale de contact d'une spinodale avec la courbe de plissement. La grandeur  $u'$  y est donnée par

$$u' = \frac{\psi^2}{x(1-x)} \frac{(1-p)^2}{1-q}.$$

La relation (1) se transforme en

$$(1-3p)^2 u' + (1-6p+3p^2) = 0,$$

lorsque  $q=0$  et  $u' = \frac{\psi^2}{x(1-x)} (1-p)^2$ . (Ces Archives, l. c. p. 43).

Et pour  $p=q$  on peut diviser (1) par  $u' + (1-p)$ , et l'on obtient:

$$(1-3p)^2 u' - 6(1-p)p^2 = 0,$$

ou bien  $(1-3p)^2 u - 6p^2 = 0$ ,

lorsqu'on introduit  $u = \frac{u'}{1-p} = \frac{\psi^2}{x(1-x)}$ .

Nous transformerons maintenant l'équation  $F=0$ , c.-à-d. l'équation (a) de ce paragraphe.

Après multiplication par  $\psi$  celle-là devient:

$$(1-q)^3 [\psi(1-2x) - 3qx(1-x)] + 3\psi^2(1-p)^2(1-q)(1-2q) + \\ + \frac{\psi^4(1-p)^3(1-3p)}{x(1-x)} = 0,$$

donc avec  $x(1-x) = \frac{\psi^2}{u'} \frac{(1-p)^2}{1-q}$ :

$$(1-q)^3 \left[ \psi(1-2x) - 3q \frac{\psi^2}{u'} \frac{(1-p)^2}{1-q} \right] + 3\psi^2(1-p)^2(1-q)(1-2q) + \\ + \psi^2(1-p)(1-3p)(1-q)u' = 0,$$

ou bien

$$(1-q)^2 \left[ \frac{1-2x}{\psi} - 3 \frac{q}{u'} \frac{(1-p)^2}{1-q} \right] + 3(1-p)^2(1-2q) + \\ + (1-p)(1-3p)u' = 0.$$

On y tire:

$$\psi = \frac{1-2x}{3 \frac{q}{u'} \frac{(1-p)^2}{1-q} - \frac{3(1-p)^2(1-2q) + (1-p)(1-3p)u'}{(1-q)^2}},$$

done

$$\psi = \frac{(1-2x)u}{3q \frac{1-p}{1-q} - 3(1-2q) \frac{(1-p)^2}{(1-q)^2} u - (1-3p) \frac{(1-p)^2}{(1-q)^2} u^2},$$

lorsqu'on remplace  $u'$  par  $(1-p)u$ .

Mais de

$$u = \frac{\psi^2}{x(1-x)} \frac{1-p}{1-q}$$

il s'ensuit:

$$\psi^2 = \frac{x(1-x)u}{\frac{1-p}{1-q}},$$

de sorte que nous obtenons:

$$\left( \frac{1-p}{1-q} \right)^4 \left[ 3q \frac{1-q}{1-p} - 3(1-2q)u - (1-3p)u^2 \right]^2 = \frac{x(1-x)u}{\frac{1-p}{1-q}},$$

ou bien

$$\left[ 3q \frac{1-q}{1-p} - 3(1-2q)u - (1-3p)u^2 \right]^2 = \frac{[1-4x(1-x)]u}{\left( \frac{1-p}{1-q} \right)^3 x(1-x)}.$$

En posant donc, pour abrégier:

$$3q \frac{1-q}{1-p} - 3(1-2q)u - (1-3p)u^2 = N, \quad \dots \quad (2)$$

on peut résoudre:

$$x(1-x) = \frac{u}{4u + \left( \frac{1-p}{1-q} \right)^3 N^2}, \quad \dots \quad (3)$$

ce qui donne:

$$x = \frac{1}{2} - \frac{1/2 N}{\sqrt{4u \left( \frac{1-p}{1-q} \right)^3 + N^2}} \quad \dots \quad (4)$$

Pour  $\psi$  on trouvera:

$$\psi = \frac{u}{\sqrt{4u \frac{1-p}{1-q} + N^2 \left( \frac{1-p}{1-q} \right)^4}} \quad \dots \quad (5)$$

Et par conséquent pour  $\varphi = \psi - x$ :

$$\varphi = -\frac{1}{2} + \frac{u + \frac{1}{2}N \left(\frac{1-p}{1-q}\right)^2}{\sqrt{4u \frac{1-p}{1-q} + N^2 \left(\frac{1-p}{1-q}\right)^4}} \dots \dots (6)$$

En posant  $\frac{1-p}{1-q} = \alpha$ , nous avons donc le système d'équations suivant:

$$\left. \begin{aligned} (1-3p)^2 u^2 + \frac{1}{\alpha}(1-6p+3p^2)u - 6q^2 &= 0 \\ N &= \frac{3q}{\alpha} - 3(1-2q)u - (1-3p)u^2 \\ \varphi &= -\frac{1}{2} + \frac{u + \frac{1}{2}\alpha^2 N}{\sqrt{4\alpha u + \alpha^4 N^2}} \quad ; \quad x = \frac{1}{2} - \frac{\frac{1}{2}\alpha^2 N}{\sqrt{4\alpha u + \alpha^4 N^2}} \end{aligned} \right\} \dots (7)$$

On peut donc, lorsque  $p$  et  $q$  sont donnés, trouver  $u$  de l'équation quadratique en  $u$ ; ensuite la grandeur  $N$  sera connue, et enfin les deux grandeurs  $\varphi = \frac{\sqrt{a_1}}{\alpha}$  et  $x$ .

Nous faisons remarquer (comparer le premier Mémoire dans ces Archives, p. 14 et 15), que l'on a:

$$q = n \omega \psi \quad ; \quad p = \frac{b}{v} = (1 + nx) \omega ,$$

done

$$\omega = \frac{b_1}{v} = p - \frac{qx}{\psi} \quad ; \quad n = \frac{\beta}{b_1} = \frac{1}{p/q \psi - x} \dots \dots (8)$$

Et parceque

$$\frac{\theta}{\pi} = 1 + n \quad ; \quad \frac{\theta}{\sqrt{\pi}} = 1 + \frac{1}{\varphi} ,$$

on aura aussi:

$$\theta = \frac{(1 + \frac{1}{\varphi})^2}{1 + n} \quad ; \quad \pi = \frac{(1 + \frac{1}{\varphi})^2}{(1 + n)^2} \dots \dots (9)$$

Quand on connaît donc  $n$  au moyen du second équation (8), on aura également les valeurs de  $\theta$  et de  $\pi$ , qui correspondent aux valeurs choisies de  $p$  et  $q$ .

Inversément on a donc aussi, pour un couple de valeurs quelconque de  $\theta$  et  $\pi$ , les valeurs de  $x$  et  $\omega$  (ou de  $p = \frac{b}{v}$ ), qui cor-

respondront au point (points) de contact de la spinodale avec la courbe de plissement.

Le problème a ainsi trouvé sa solution théorique, et il nous reste encore d'introduire la condition (8) du § 2 pour le point d'inflexion de la courbe de plissement, pour obtenir la relation cherchée  $\theta = f(\pi)$  c.-à-d. le lieu des points  $Q$  (voir fig. 2), qui sépare le domaine du type II de celui du type III.

On pourra également parvenir à ce résultat, en déduisant la valeur de  $\frac{d\varphi}{dp}$  au moyen des équations précédentes, et en posant alors  $\frac{d\varphi}{dp} = 0$ . Mais les calculs deviennent tellement compliqués, que nous nous abstenons de ces évaluations sans résultat sensible.

Nous savons donc seulement jusqu'à présent, que le lieu des points  $Q$  rencontre le lieu des points doubles  $P$  dans le point  $\pi = \theta(b_1 = b_2)$ ; d'ailleurs les données du point  $Q$  pour  $\pi = 1$  nous sont connues.

#### § 4. Le pli longitudinal.

J'ai démontré dans des Memoires antérieurs, qu'il peut se présenter — aussi bien dans le cas du type I dans la courbe  $C_0C_2$ , que dans le cas du type II dans la courbe  $C_0A$  près de  $C_0$  — une température de plissement minimale, et qu'il commence donc à se former à une température déterminée  $T_0$  (la température de plissement dans le point  $C_0$ ), *en partant* de  $C_0$ , un *pli séparé*, lorsqu'on abaisse la température. Ce pli se réunira plus tard (à la température de plissement minimale) avec le pli principal (ou bien avec son pli latéral) dans un point double homogène. Il s'ensuit, que — par exemple chez le type I — à des températures plus basses le pli principal sera toujours *ouvert* du côté des volumes petits, de sorte qu'il ne sera plus possible de rendre homogène par une pression, quelque grande qu'elle soit, les deux phases séparées.

Considérons cependant spécialement le cas du type II. Ici la marche ordinaire est la suivante. À une température déterminée, allant de températures plus élevées à des températures plus basses, une spinodale touche en  $R_2$  la branche  $AC_0$  de la courbe de plissement. Il commence à se former de la façon connue à l'intérieur de la connodale proprement dite une nouvelle ligne connodale

fermée, laquelle à une température plus basse commence à émerger de la connodale proprement dite, et donne naissance à un nouvel pli (latéral), et en même temps à un équilibre entre trois phases (voir les figg. 4a et 4b). Ce pli latéral s'est présenté déjà en beaucoup de cas avant que le pli séparé commence à se développer autour du point  $C_0$ . Les deux plis coïncideront plus tard (à la température minimale en  $D$ ), et formeront à partir de ce moment un pli latéral continu (fig. 4c)<sup>1</sup>).

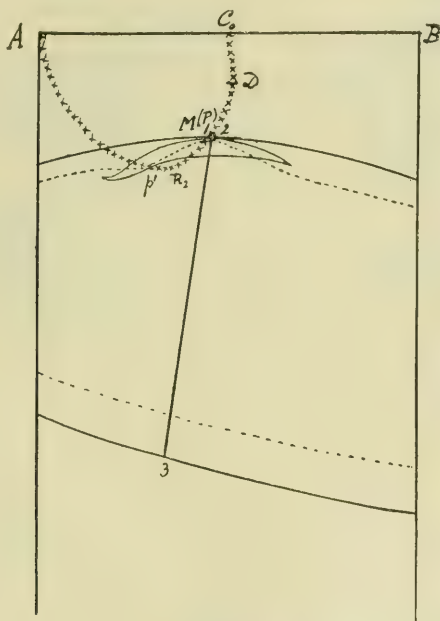


Fig. 4a.

Or, le point  $D$  sera situé dans le cas particulier  $b_1 = b_2$  toujours dans le voisinage immédiat de  $C_0$ . Lorsqu'on a par exemple dans ce cas  $T_2/T_1 = 2^{1/4}$ ,  $T_m/T_0$  sera  $= 0,99$ , lorsque  $T_m$  désigne la température dans le minimum en  $D$ . Le pli longitu-

<sup>1</sup>) Dans ces figures et dans quelques-unes des suivantes les lignes spinodales ont l'air de se toucher dans le point double homogène  $D$  au lieu de s'entrecouper, comme il faut.

dinal proprement dit autour de  $C_0$  n'existe alors que chez des pressions très élevées (fig. 4b), tandis que le pli ouvert de la fig. 4c peut être désigné difficilement comme un pli longitudinal; plutôt c'est le pli latéral du pli transversal, qui s'est réuni avec le pli longitudinal original. Une élévation de la pression amène ici

toujours un rapprochement des deux phases liquides coëxistantes; seulement chez des pressions fort élevées ces phases commencent à se diverger.

Le calcul nous apprend, que dans le cas tout-à-fait général  $b_1 < b_2$  le point  $D$  peut s'approcher

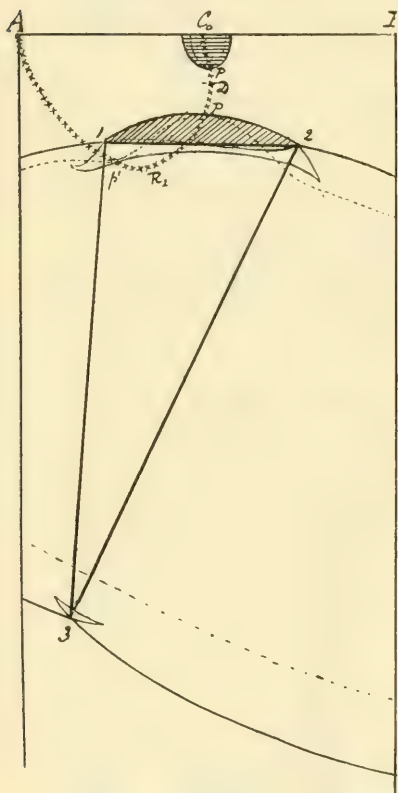


Fig. 4b.

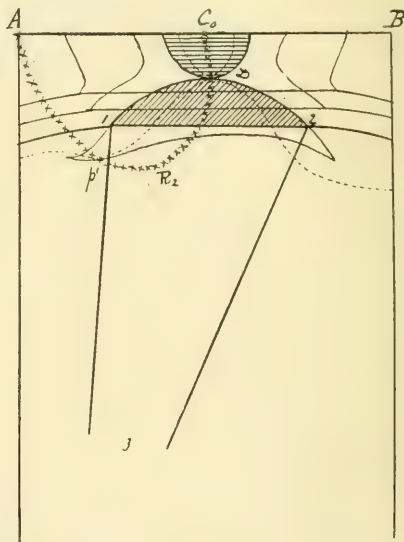


Fig. 4c.

beaucoup plus du point  $R_2$ , et aussi que la température dans le point de plissement  $C_0$  peut être relativement haute, de sorte que le pli longitudinal, contrairement à ce qui est représenté dans la fig. 4a, sera déjà présent autour de  $C_0$  longtemps avant qu'il commence à se former un équilibre entre trois phases en  $M$ . (voir

les figg. 5a et 5b). Le coïncidence de ce pli longitudinal, qui aura déjà une étendue considérable, avec le pli latéral se présentera par suite beaucoup plus dans le voisinage du côté 1,2 du triangle de trois phases; de sorte qu'après la réunion le pli prendra l'allure désignée dans la fig. 5c, et elle conservera assez pur le caractère du pli longitudinal proprement dit. D'abord une élévation de la pression amènera un rapprochement des deux phases (cette partie

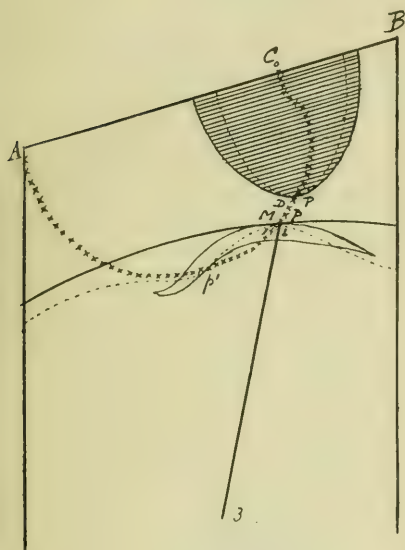


Fig. 5a.

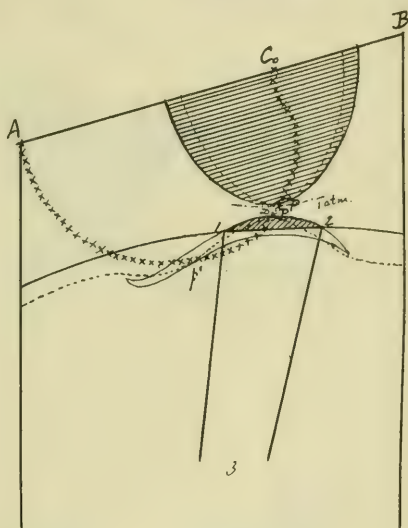


Fig. 5b.

peut être fort restreinte, mais elle existera toujours); puis une élévation plus avancée de la pression fera diverger les phases 1 et 2, jusqu'à ce que les valeurs de  $x_1$  et  $x_2$  tendent pour  $p = \infty$  à des valeurs limites, sans que le pli longitudinal — comme on le croyait autrefois [voir e. a. VAN DER WAALS, Cont. II, p 190 (1900)] se renferme jamais. Car en vertu du minimum en  $D$  le pli longitudinal entoure toujours le point  $C_0$ . Seulement à des températures plus hautes que  $T_0$ , où le pli longitudinal n'existe pas encore, on aura un domaine de homogénéité chez des pressions élevées. Mais alors le point de plissement  $P$  appartient au pli latéral du pli transversal, et non au pli longitudinal. Cela est

représenté e. a. dans la fig. 4a, après que la connodale fermée est émergée en  $M$  de la connodale proprement dite du pli transversal; ou bien dans la fig. 4b, avant que le pli longitudinal s'est développé autour de  $C_0$ .

Il va de soi, que le cas peut se présenter, que le pli autour de  $C_0$  coïncide avec le pli latéral sur le moment même que celui-ci apparaît avec son point de plissement en dehors du pli latéral, comme nous le voyons dans la fig. 6a; mais cela implique nécessairement une relation entre  $\theta$  et  $\pi$ , et c'est donc toujours un cas très particulier. La

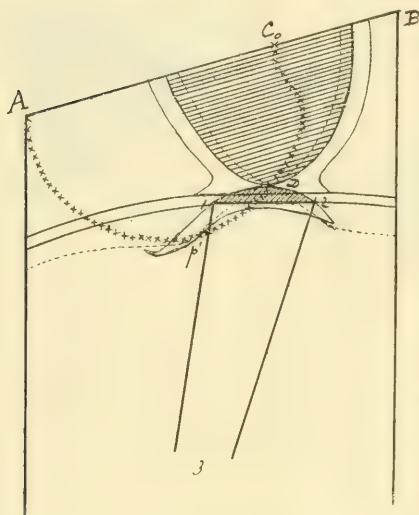


Fig. 5c.

naissance du pli latéral aurait lieu alors dans le minimum en  $D$ . Après la coïncidence le pli présentera l'allure, désignée dans la fig. 6b. Maintenant une élévation de la pression fera diverger les deux phases 1 et 2 dès le commencement.

Mais il peut arriver également, que le pli longitudinal autour de  $C_0$  rencontre la connodale du pli transversal avant que la connodale fermée est émergée de ce pli (fig. 7a). Alors l'équilibre entre trois phases ne se développe, comme dans les figg. 4a et 4b, au pli transversal (duquel un

pli latéral prend naissance), mais au pli longitudinal autour de  $C_0$ . Celui-ci se perce alors plus en avant dans le pli transversal, jusqu'à ce qu'il rencontre en  $D$  la connodale isolée fermée (fig. 7b), après quoi aura lieu la réunion avec cette connodale dans le domaine irréalisable (fig. 7c).

Ce pli sera maintenant le pli longitudinal proprement dit, qui se présente dans la plupart des cas chez les mélanges de substances partiellement miscibles. Mais il ne faut pas oublier, qu'il peut se présenter aussi bien le cas des figg. 5, avec celui des figg. 6 comme cas de transition.

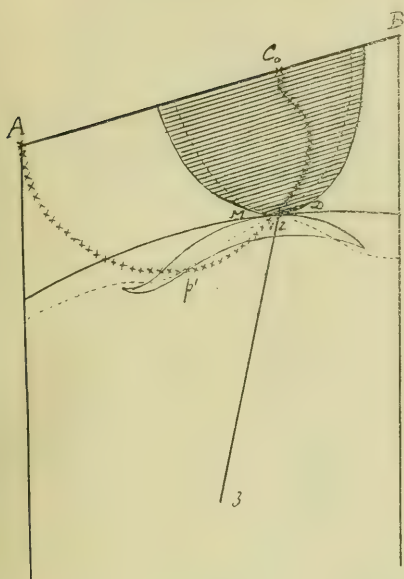


Fig. 6a.

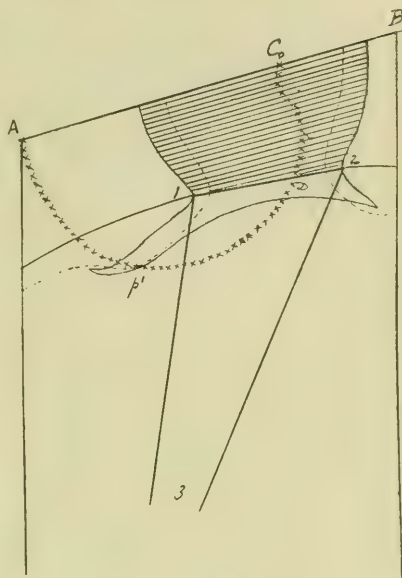


Fig. 6b.

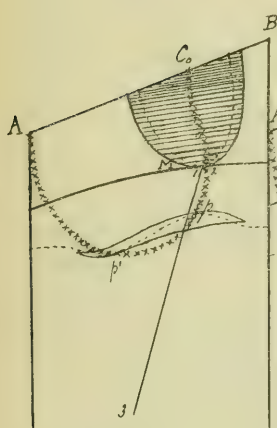


Fig. 7a.

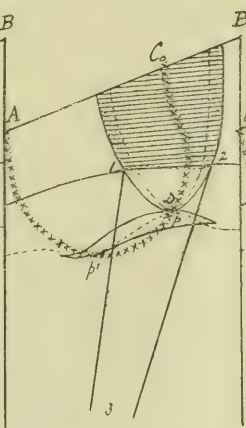


Fig. 7b.

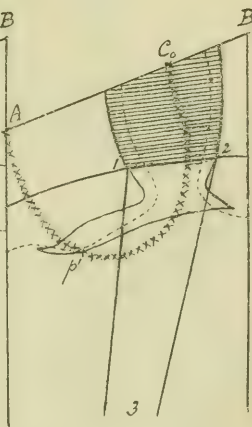


Fig. 7c.



le point de miscibilité critique  $M$  des trois phases ne se trouvera pas nécessairement sur le pli longitudinal (voir fig. 5a); et aussi, que le pli longitudinal avec son point de plissement  $P$  ne coïncidera pas toujours avec le pli transversal lui-même, mais qu'il peut coïncider également avec le pli latéral de ce dernier pli; de sorte qu'il n'y aura pas d'équilibre entre trois phases sur ce moment, c.-à-d. qu'il n'y aura pas de phase gazeuse (voir fig. 5c). Seulement les deux phases liquides coïncideront dans ce cas.

Le cas, désigné par les figg. 6a et 6b sera — il va sans dire — toujours fort exceptionnel; et l'on pourra en calculer les conditions. On trouvera ce calcul, et celui qui donne la position des points  $R_2$ ,  $D$  et  $M$  dans le paragraphe suivant.

Il ne sera pas superflu peut-être de faire remarquer, que la composition  $x_3$  de la phase gazeuse, aussi bien dans la fig. 4a que dans les figg. 5a, 6a ou 7a, ne soit nullement identique à la composition des deux phases liquides coïncidentes  $x_{1,2}$ , comme M. VAN DER LEE le croit avoir démontré dans sa Dissertation (1898) [voir les pages 66—69, 73—74 et Thèse III; aussi VAN DER WAALS, Cont. II, p. 181 (1900)]. Nous savons maintenant, que lorsque  $x_3$  se trouve entre  $x_1$  et  $x_2$  à de basses températures, cela ne continuera pas jusqu'à la coïncidence de  $x_1$  et  $x_2$ . Ce serait en effet très accidentel; en général l'un des deux maxima, p.e. dans la courbe  $p, x$ , situés entre  $x_1$  et  $x_2$  dans le domaine labile, sera sorti en dehors avant que  $x_1$  et  $x_2$  seront coïncidés. Voir les figg. 12—19b dans mon Mémoire dans ces Archives (2) 8, 1904, et aussi les figg. 12a—12f dans les Versl. K. Akad. v. Wet. du 5 Avril 1905 et le § 8, p. 669—670, avec la Note sur le page 665. Déjà dans une publication antérieure. (Versl. K. Akad. v. Wet. du 27 Juin 1903) j'avais démontré cela amplement, et M. KUENEN parvenait indépendamment un peu plus tard (Versl. K. Akad. v. Wet. du 31 Oct. 1903) à la même conclusion <sup>1)</sup>. De plus, en 1900 M. SCHREINEMAKERS avait déjà démontré expérimentalement ce phénomène (Z. f. Ph. Ch. 35, p. 462—470), exactement pour le même mélange (phenole et eau), pour lequel M. VAN DER LEE croyait pouvoir démontrer théoriquement, que  $x_3$  serait  $= x_{1,2}$  <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir aussi KUENEN, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Leipsick 1906, p. 170, Note.

<sup>2)</sup> La supposition  $x_3 = x_{1,2}$  dans le point  $M$  mène d'ailleurs, comme les calculs nous apprennent, non seulement à des résultats singuliers, mais aussi à des conséquences très absurdes.

Enfin je veux encore remarquer, qu'on trouve peut-être dans l'allure particulière de la représentation  $p, T$  de la courbe de plissement (fig. 8) dans le voisinage du point  $D$  l'explication d'un phénomène fort énigmatique et inexpliqué jusqu'à présent, observé par M. GUTHRIE et par M. ROTHMUND [Z. f. Ph. Ch. 26, p. 446 (1898)] <sup>1)</sup> chez leurs expériences; c-à-d. l'apparition, suivi par la disparition d'une opalescence manifeste, en élevant la température au dessus de la „température de miscibilité critique”. Cet opalescence pouvait être observé souvent jusqu'à 10 degrés au dessus de la température critique.

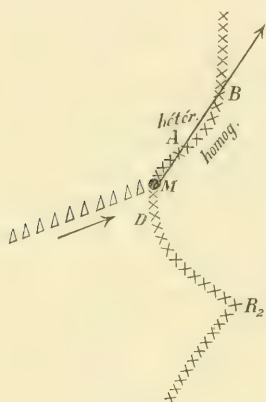


Fig. 9.

Dans la fig. 9 on voit clairement, comment il est possible, que dès qu'on a atteint le point critique  $M$ , la homogénéité des deux phases liquides n'est que temporaire: lorsque la substance est renfermée dans un tube fermé, de sorte que la pression peut atteindre des valeurs relativement hautes, il peut arriver qu'on rentre en  $A$  dans le domaine de hétérogénéité, et qu'on atteindra seulement en  $B$  de nouveau le domaine de homogénéité, pour y demeurer à jamais. Mais pour cela il faudra nécessairement, que la phase gazeuse disparaisse depuis  $M$ ; la phase

liquide doit donc remplir presque entièrement le volume du tube.

Nous répétons, que l'explication précédente n'est qu'une supposition plus ou moins vraisemblable, trouvant son appui dans l'allure de la courbe  $DMAB$  dans le voisinage du minimum  $D$ . Mais il se pourra très bien, que d'autres facteurs, encore inconnus, entrent ici en jeu, ou accompagnent le facteur, que nous venons de décrire.

### § 5. Détermination du minimum $D$ .

Nous déterminerons le point  $D$  comme le *point double homogène* de la courbe *spinodale*, correspondant à la température  $T_a$ . Or, nous aurons pour ce problème les équations suivantes:

<sup>1)</sup> Voir aussi FRIEDLÄNDER, Ueber merkwürdige Erscheinungen in der Umgebung des kritischen Punktes. Z. f. Ph. Ch. 38, p. 385 (1903).

$$RT = f(v, x) \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial v} = 0,$$

de sorte que les valeurs de  $T$ ,  $x$  et  $v$  seront toutes les trois complètement déterminées. Alors la valeur de  $\rho$  peut être calculée de l'équation d'état

L'équation de la spinodale est la suivante :

$$RT = \frac{2}{v^3} [x(1-x)(\alpha v - \beta \vee a)^2 + a(v-b)^2],$$

ou bien avec

$$\frac{\vee a}{\alpha} = \frac{\vee a_1 + x\alpha}{\alpha} = \varphi + x \quad ; \quad \frac{b}{v} = \frac{b_1 + x\beta}{v} = \omega + x n \omega = (1 + nx)\omega :$$

$$\begin{aligned} RT &= \frac{2\alpha^2}{v} \left[ x(1-x) \left( 1 - \frac{\beta}{v} \frac{\vee a}{\alpha} \right)^2 + \frac{a}{\alpha^2} \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2 \right] = \\ &= \frac{2\alpha^2}{\beta} n \omega [x(1-x)(1 - n\omega(\varphi + x))^2 + (\varphi + x)^2 (1 - (1 + nx)\omega)^2], \dots (1) \end{aligned}$$

c.-à-d avec les notations connues :

$$RT = \frac{2\alpha^2}{\beta} n \omega [x(1-x)(1-q)^2 + (\varphi + x)^2 (1-p)^2] \dots (1a)$$

$\frac{\partial f}{\partial x} = 0$  donnera maintenant :

$$\begin{aligned} (1-2x)(1-q)^2 - 2x(1-x)(1-q)n\omega + 2(\varphi + x)(1-p)^2 - \\ - 2(\varphi + x)^2 (1-p)n\omega = 0, \end{aligned}$$

ou bien avec  $n\omega = \frac{q}{\varphi + x}$  :

$$\begin{aligned} (1-2x)(1-q)^2 - \frac{2x(1-x)}{\varphi + x} q(1-q) + 2(\varphi + x)(1-p)^2 - \\ - 2(\varphi + x)(1-p)q = 0 \dots (2) \end{aligned}$$

$\frac{\partial f}{\partial \omega} = 0$  donne ensuite :

$$\begin{aligned} x(1-x) \{ (1-q)^2 - 2\omega(1-q)n(\varphi + x) \} + (\varphi + x)^2 \{ (1-p)^2 - \\ - 2\omega(1-p)(1+nx) \} = 0, \end{aligned}$$

c.-à-d.

$$x(1-x) \{ (1-q)^2 - 2q(1-q) \} + (\varphi + x)^2 \{ (1-p)^2 - 2p(1-p) \} = 0,$$

ou bien

$$x(1-x)(1-q)(1-3q) + (\varphi + x)^2 (1-p)(1-3p) = 0 \dots (3)$$

L'équation dernière nous fournit :

$$x(1-x) = -(\varphi+x)^2 \frac{(1-p)(1-3p)}{(1-q)(1-3q)}, \dots \dots \dots (\alpha)$$

tandis que (2) donnera :

$$1-2x = \frac{-2(\varphi+x)(1-p)^2 + 2(\varphi+x)(1-p)q + \frac{2x(1-x)}{\varphi+x} q(1-q)}{(1-q)^2},$$

ou bien, avec  $(\alpha)$  :

$$1-2x = \frac{-2(\varphi+x)(1-p)^2 + 2(\varphi+x)(1-p)q - \frac{2(\varphi+x)(1-p)(1-3p)q}{1-3q}}{(1-q)^2},$$

c.-à-d.

$$1-2x = \left[ -2(\varphi+x)(1-p)^2 + 2(\varphi+x)(1-p)q \left( 1 - \frac{1-3p}{1-3q} \right) \right] : (1-q)^2$$

$$1-2x = - \frac{2(\varphi+x)(1-p)}{(1-q)^2} \left[ (1-p) - q \left( 1 - \frac{1-3p}{1-3q} \right) \right]$$

$$1-2x = - \frac{2(\varphi+x)(1-p)}{(1-q)^2} \cdot \frac{(1-p) - 3q(1-q)}{1-3q} \dots \dots \dots (\beta)$$

Il s'ensuit des équations  $(\alpha)$  et  $(\beta)$  :

$$1-4x(1-x) = \frac{4(\varphi+x)^2(1-p)^2}{(1-q)^4} \cdot \frac{[(1-p) - 3q(1-q)]^2}{(1-3q)^2}$$

$$1 = \frac{4(\varphi+x)^2(1-p)}{(1-q)^4(1-3q)^2} \left[ (1-p) [(1-p) - 3q(1-q)]^2 - (1-3p)(1-q)^3(1-3q) \right].$$

Après simplification de l'expression entre [ ], et en rangeant suivant les puissances ascendantes de  $q$ , cela deviendra :

$$1 = \frac{4(\varphi+x)^2(1-p)}{(1-q)^4(1-3q)^2} \left[ p^2(3-p) - 6pq(1+p) + \right. \\ \left. + 3q^2(1+5p+2p^2) - 4q^3(2+3p) + 6q^4 \right],$$

ou bien

$$1 = \frac{4(\varphi+x)^2(1-p)(q-p)^2(6q^2-8q+(3-p))}{(1-q)^4(1-3q)^2}.$$

On trouve donc pour  $\varphi+x$  :

$$(\varphi+x)_d^2 = \frac{(1-q)^4(1-3q)^2}{4(1-p)(p-q)^2(6q^2-8q+(3-p))} \dots \dots (4)$$

Et en vertu de  $(\alpha)$  on aura ensuite :

$$x_d (1-x)_d = - \frac{(1-q)^3 (1-3q) (1-3p)}{4 (p-q)^2 (6q^2 - 8q + (3-p))} \dots (5)$$

La valeur de  $RT_d$  peut être calculée maintenant au moyen de l'équation (1a) :

$$RT_d = \frac{2\alpha^2}{\beta^2} n \omega \left[ - \frac{(1-q)^5 (1-3q) (1-3p)}{4 (p-q)^2 (6q^2 - 8q + (3-p))} + \frac{(1-q)^4 (1-3q)^2 (1-p)}{4 (p-q)^2 (6q^2 - 8q + (3-p))} \right],$$

ou bien

$$RT_d = \frac{\alpha^2}{2\beta^2} n \omega \frac{(1-q)^4 (1-3q)}{(p-q)^2 (6q^2 - 8q + (3-p))} \left[ (1-3q) (1-p) - (1-q) (1-3p) \right].$$

Mais comme l'expression entre [ ] sera  $= 2(p-q)$ , on aura finalement :

$$RT_d = \frac{\alpha^2}{b_1} \omega \frac{(1-q)^4 (1-3q)}{(p-q) (6q^2 - 8q + (3-p))}, \dots (6)$$

puisque  $n = \frac{\beta}{b_1}$ .

Il nous reste encore à déterminer la valeur de la pression dans le point D. Or, l'équation d'état de M. VAN DER WAALS donne :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v(1-b/v)} - \frac{\alpha^2}{v^2} \frac{a}{\alpha^2},$$

donec

$$P = \frac{RT}{v(1-p)} - \frac{\alpha^2}{v^2} (\varphi + x)^2,$$

ou bien,  $\frac{b_1}{v}$  étant  $= \omega$  :

$$P = \frac{RT}{b_1} \frac{\omega}{1-p} - \frac{\alpha^2}{b_1^2} \omega^2 (\varphi + x)^2.$$

Avec (4) et (6) cela devient :

$$P_d = \frac{\alpha^2}{b_1^2} \omega^2 \frac{(1-q)^4 (1-3q)}{(1-p) (p-q) (6q^2 - 8q + (3-p))} - \frac{\alpha^2}{b_1^2} \omega^2 \frac{(1-q)^4 (1-3q)^2}{4 (1-p) (p-q)^2 (6q^2 - 8q + (3-p))},$$

c.-à-d.

$$P_d = \frac{\alpha^2}{b_1^2} \omega^2 \frac{(1-q)^4 (1-3q)}{(1-p)(p-q)(6q^2-8q+(3-p))} \left\{ 1 - \frac{1-3q}{4(p-q)} \right\},$$

ou enfin :

$$P_d = \frac{\alpha^2}{b_1^2} \omega^2 \frac{(1-q)^4 (1-3q) (4p-1-q)}{4(1-p)(p-q)^2 (6q^2-8q+(3-p))} \quad . \quad (7)$$

Lorsqu'on introduit maintenant la pression critique  $P_1 = \frac{1}{27} \frac{a_1}{b_1^2}$ ,

nous trouverons avec  $\frac{a_1}{\alpha^2} = \varphi^2$  :

$$\frac{P_d}{P_1} = 27 \frac{\omega^2}{\varphi^2} \frac{(1-q)^4 (1-3q) (4p-1-q)}{4(1-p)(p-q)^2 (6q^2-8q+(3-p))},$$

ou bien en faisant usage de (4) :

$$\frac{P_d}{P_1} = 27 \omega^2 \frac{(\varphi+x)^2}{\varphi^2} \frac{4p-1-q}{1-3q} \quad . \quad . \quad . \quad (7a)$$

Les équations (4), (5), (6) et (7a) déterminent maintenant les valeurs inconnues de  $x$ ,  $\omega$ ,  $T$  et  $P$ , quand les valeurs de  $\theta$  et  $\pi$  sont données. Car avec un couple arbitraire de valeurs pour  $p$  et  $q$  on peut calculer  $\varphi+x$  de (4) et  $x$  de (5); nous aurons donc aussi la valeur de  $\varphi$ . Les valeurs de  $\omega$  et  $n$  sont données ensuite par

$$\omega = p - q \frac{x}{\varphi+x}; \quad n = \frac{1}{q(\varphi+x)-x} = \frac{q}{\omega(\varphi+x)},$$

et on aura  $RT_d$  de (6), puisque  $\frac{\alpha^2}{b_1} = \frac{1}{\varphi^2} \frac{a_1}{b_1} = \frac{1}{\varphi^2} \cdot \frac{27}{8} RT_1$ .

Enfin  $P_d$  sera donné par (7a). On peut calculer ensuite les valeurs de  $\theta$  et  $\pi$ , celles de  $\varphi$  et  $n$  étant connues. Inversément on pourrait partir de  $\theta$  et  $\pi$  et déterminer les valeurs correspondantes de toutes les autres grandeurs.

a) Dans le cas  $\pi=1$ , c.-à-d.  $p=q$ , on aura :

$$\frac{P_d}{P_1} = -27 \omega^2 \frac{(\varphi+x)^2}{\varphi^2},$$

donc toujours *négatif*.

La valeur de  $\omega$  se réduit avec  $p=q$  à  $\omega = p \frac{\varphi}{\varphi+x}$ , de sorte que nous aurons :

$$\frac{P_d}{P_1} = -27 p^2 = -27 \left( \frac{b}{v} \right)_d^2 = -27 ,$$

puisque dans le cas  $\pi = 1$  on a  $v = b$  pour la branche entière de la courbe de plissement  $C_0 A$ .

Mais lorsque  $p = q$ , l'équation  $(\alpha)$  devient:

$$x(1-x) = -(\varphi + x)^2,$$

et ils n'existent point des valeurs réelles pour  $\varphi$  et  $x$ , qui satisferont à cette équation; résultat évident, parce qu'en vertu de l'allure rectiligne de  $C_0 A$  il n'existe pas de pli longitudinal dans le cas  $\pi = 1$ .

b) Dans le cas  $\pi = 0$ , c.-à-d.  $b_1 = b_2$ ,  $q = 0$ , nous aurons:

$$\frac{P_d}{P_1} = 27 \omega^2 \frac{(\varphi + x)^2}{\varphi^2} (4p - 1) ,$$

donc toujours positif, parceque  $p = \omega = \frac{b_1}{v}$  sera  $> 1/3$ , par suite  $4p - 1$  positif.

On aura donc dans ce cas une coïncidence du pli longitudinal avec le pli latéral du pli transversal, comme dans la fig. 4c. Comme nous l'avons déjà remarqué, le point  $D$  se trouvera alors dans le voisinage immédiat du point critique  $C_0$ , et le pli longitudinal existera seulement chez des pressions fort élevées.

Pour contrôler les résultats obtenus pour le cas  $\pi = 0$ , nous verrons, si ces résultats mènent à l'expression

$$\frac{\tau_d^2}{1 - \tau_d} = 16 \varphi (\varphi + 1), \dots \dots \dots (a)$$

trouvée dans un Mémoire antérieur (V. K. A. v. W. 7 Juin 1905, p. 23). La grandeur  $\tau$  est ici la relation  $T/T_0$ , où  $T_0$  représente la température du point  $C_0$ .

Lorsque  $q = 0$ ,  $p = \omega$ , les formules (4), (5) et (6) deviendront:

$$(\varphi + x)_d^2 = \frac{1}{4\omega^2 (1 - \omega) (3 - \omega)} ; \quad x_d(1 - x)_d = \frac{3\omega - 1}{4\omega^2 (3 - \omega)}$$

$$RT_d = \frac{\alpha^2}{b_1} \frac{1}{3 - \omega} ; \quad RT_0 = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{b_1} ,$$

parce qu'on aura  $p = \omega = 1$  et  $x = 1/2$  pour  $T = T_0$ , de sorte que l'équation (1<sup>a</sup>) se transformera avec  $q = 0$  et  $\frac{n}{\beta} = \frac{1}{b_1}$  en  $RT_0 =$

$= \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{b_1}$ . Nous trouvons donc pour  $\tau$ :

$$r_d = \frac{T_d}{T_o} = \frac{2}{3-\omega},$$

done, en supprimant l'indice  $d$ :

$$1-\omega = 2 \frac{1-r}{r} \quad ; \quad \omega = 1 - 2 \frac{1-r}{r},$$

comme autrefois (l. c.).

Pour  $\frac{r^2}{1-r}$  nous trouverons maintenant:

$$\frac{r^2}{1-r} = \frac{\frac{4}{(3-\omega)^2}}{1 - \frac{2}{3-\omega}} = \frac{4}{(1-\omega)(3-\omega)}.$$

L'équation (a) sera donc équivalent à

$$\varphi(\varphi+1) = \frac{1}{4(1-\omega)(3-\omega)}, \dots\dots\dots (b)$$

et se sera cette relations, que nous voulons vérifier.

Or, on aura:

$$\varphi + x = \frac{1}{2\omega} \sqrt{\frac{1}{(1-\omega)(3-\omega)}}.$$

D'ailleurs nous trouvons pour  $(1-2x)^2 = 1-4x(1-x)$ :

$$(1-2x)^2 = 1 - \frac{3\omega-1}{\omega^2(3-\omega)} = \frac{(1-\omega)^3}{\omega^2(3-\omega)},$$

c.-à-d.

$$1-2x = -\frac{(1-\omega)^2}{\omega} \sqrt{\frac{1}{(1-\omega)(3-\omega)}} \\ x = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{(1-\omega)^2}{\omega} \sqrt{\quad}.$$

Pour  $\varphi$  on obtient donc:

$$\varphi = (\varphi+x) - x = \frac{1}{2\omega} \sqrt{\quad} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{(1-\omega)^2}{\omega} \sqrt{\quad},$$

ou bien

$$\varphi = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} (2-\omega) \sqrt{\quad} \quad ; \quad \varphi+1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} (2-\omega) \sqrt{\quad},$$

done

$$\varphi(\varphi+1) = \frac{(2-\omega)^2}{4(1-\omega)(3-\omega)} - \frac{1}{4} = \frac{(2-\omega)^2 - (1-\omega)(3-\omega)}{4(1-\omega)(3-\omega)},$$

c.-à-d.

$$\varphi(\varphi+1) = \frac{1}{4(1-\omega)(3-\omega)},$$

et c'est bien la relation (b)

§ 6. Détermination du point de miscibilité critique  $M$ .

Nous avons vu, que le point  $D$  est donné par les équations

$$RT=f \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial x}=0 \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial \omega}=0, \dots\dots\dots (\alpha)$$

$RT=f$  étant l'équation de la spinodale. Comme l'équation de la courbe de plissement en projection  $v, x$  est donnée par

$$F=\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial v}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T}=0,$$

le point double de la spinodale, déterminé par  $(\alpha)$  sera toujours un point de la courbe de plissement.

Nous pouvons démontrer encore, que dans la représentation  $p, T$  la courbe de plissement aura un *tangent verticale* dans le point  $D$  (voir fig. 8 et 8<sup>a</sup>). En effet, de

$$RT=f$$

il s'ensuit:

$$R\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{pl}=\frac{\partial f}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{pl}+\frac{\partial f}{\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{pl}.$$

Or, dans le point double  $D$  on a  $\frac{\partial f}{\partial x}=0$  et  $\frac{\partial f}{\partial v}=0$ , de sorte que dans ce point

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{pl}=0.$$

Le point  $M$ , où commence l'équilibre entre trois phases, sera donné par les quatre équations ( $\mu'$  se rapporte à la phase gazeuse; les indices  $a$  et  $b$  aux deux composantes):

$$\mu_a=\mu'_a \quad ; \quad \mu_b=\mu'_b \quad ; \quad RT=f \quad ; \quad F=0 \dots\dots (\beta)$$

Les deux premières équations déterminent seulement la coëxistence d'une phase gazeuse avec une phase liquide. Le fait, que cette dernière phase est une phase critique  $x_{1,2}$ , est représenté par la troisième et la quatrième équation, qui déterminent la courbe de plissement.

Comme nous avons vu déjà dans le § 5, les trois équations  $(\alpha)$  détermineront les trois grandeurs inconnues  $x, v$  et  $T$  dans le point  $D$  (la pression  $p$  sera donnée par l'équation d'état). De même les quatre équations  $(\beta)$  détermineront les quatre grandeurs inconnues  $p, T, x$  et  $x'$ , tandis que les deux volumes  $v$  et  $v'$  seront donnés par deux équations d'état.

Pour  $\mu_a$  et  $\mu_b$  nous pouvons écrire :

$$\left. \begin{aligned} \mu_a &= C_a - \left( \Omega - x \frac{\partial \Omega}{\partial x} \right) + RT \log (1-x) \\ \mu_b &= C_b - \left( \Omega + (1-x) \frac{\partial \Omega}{\partial x} \right) + RT \log x \end{aligned} \right\}$$

$C_a$  et  $C_b$  étant des fonctions de la température seulement, tandis que  $\Omega$  est donné par

$$\Omega = \int p dv - p v.$$

Les relations  $\mu_a = \mu'_a$  et  $\mu_b = \mu'_b$  donnent donc :

$$\left. \begin{aligned} RT \log \frac{1-x}{1-x'} &= (\Omega - \Omega') - \left( x \frac{\partial \Omega}{\partial x} - x' \frac{\partial \Omega'}{\partial x'} \right) \\ RT \log \frac{x}{x'} &= (\Omega - \Omega') + \left( (1-x) \frac{\partial \Omega}{\partial x} - (1-x') \frac{\partial \Omega'}{\partial x'} \right) \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

et on trouvera par subtraction :

$$RT \log \frac{x}{x'} \frac{1-x'}{1-x} = \frac{\partial \Omega}{\partial x} - \frac{\partial \Omega'}{\partial x'} \dots \dots \dots (2)$$

Cette dernière équation, combinée avec une des deux précédentes, sera donc équivalente au système  $\mu_a = \mu'_a$ ,  $\mu_b = \mu'_b$ .

Or, avec l'équation d'état

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$$

nous trouvons pour  $\Omega$  :

$$\Omega = RT \log (v-b) + \frac{a}{v} - p v,$$

done

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = \frac{RT}{v-b} \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{db}{dx} \right) - \frac{a}{v^2} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{1}{v} \frac{da}{dx} - p \frac{\partial v}{\partial x},$$

on bien

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = - \frac{RT}{v-b} \frac{db}{dx} + \frac{1}{v} \frac{da}{dx},$$

parce que les termes avec  $\frac{\partial v}{\partial x}$  disparaissent en vertu de l'équation d'état. Avec

$$\frac{da}{dx} = 2\alpha \vee a \quad ; \quad \frac{db}{dx} = \beta$$

nous obtenons donc :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = \frac{2\alpha \vee a}{v} - \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \beta.$$

De même on trouvera :

$$\frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial x'} = \frac{2\alpha \sqrt{a'}}{v'} - \left( p + \frac{a'}{v'^2} \right) \beta.$$

Les grandeurs  $a$  et  $a'$  sont différentes entre elles pour la phase liquide et la phase gazeuse, puisque  $x$  et  $x'$  sont différents.

La relation (2) donne donc :

$$RT \log \frac{x}{x'} \frac{1-x'}{1-x} = 2\alpha \left( \frac{\sqrt{a}}{v} - \frac{\sqrt{a'}}{v'} \right) - \beta \left( \frac{a}{v^2} - \frac{a'}{v'^2} \right),$$

ou bien, quand on peut négliger la densité  $1/v'$  de la vapeur à côté de celle  $1/v$  de la phase liquide :

$$RT \log \frac{x}{x'} \frac{1-x'}{1-x} = 2\alpha \frac{\sqrt{a}}{v} - \beta \frac{a}{v^2},$$

c.-à-d.

$$\frac{RT}{a|_v} \log \frac{x}{x'} \frac{1-x'}{1-x} = \frac{2\alpha}{\sqrt{a}} - \frac{\beta}{v} \dots \dots \dots (2a)$$

D'ailleurs la première des équations (1) donnera :

$$RT \log \frac{1-x}{1-x'} = \left( \frac{a}{v} - \frac{a'}{v'} \right) + RT \log \frac{v-b}{v'-b'} - p(v-v') - \\ - x \frac{a}{v} \left( \frac{2\alpha}{\sqrt{a}} - \frac{\beta}{v} \right) + x p \beta + x' \frac{a'}{v'} \left( \frac{2\alpha}{\sqrt{a'}} - \frac{\beta}{v'} \right) - x' p \beta.$$

En négligeant de nouveau la densité de la vapeur, cela devient :

$$RT \log \frac{1-x}{1-x'} = \frac{a}{v} + RT \log \frac{p}{a|_{v^2}} - x \frac{a}{v} \left( \frac{2\alpha}{\sqrt{a}} - \frac{\beta}{v} \right) + RT,$$

$-p(v-v') = p v'$  étant  $= RT$ , tandis que les termes avec  $p\beta$  peuvent être négligés également. Pour  $\frac{v-b}{v'-b'}$  nous avons écrit

$\frac{RT}{a|_{v^2}} : \frac{RT}{p} = \frac{p}{a|_{v^2}}$ ,  $v'-b'=v'$  étant  $= \frac{RT}{p}$ . Nous obtenons donc finalement :

$$\frac{RT}{a|_v} \left( \log \frac{1-x}{1-x'} - 1 \right) = 1 + \frac{RT}{a|_v} \log \frac{p}{a|_{v^2}} - x \left( \frac{2\alpha}{\sqrt{a}} - \frac{\beta}{v} \right). \quad (1a)$$

Les équations (1a) et (2a) nous fourniront  $x'$  et  $p$ , lorsque  $T$  et  $x$  sont connus,  $a|_v$  étant sensiblement  $= a|_b$  et  $a|_{v^2} = a|_{b^2}$ .

Mais pour le problème, que nous étudions, la connaissance de  $x'$  nous est totalement indifférente, et quant à  $p$  — cette grandeur aura dans la plupart des cas une valeur tellement faible dans le

point critique  $M$ , que nous pourrions écrire  $p=0$ . Le point  $M$  sera déterminé alors seulement par les équations  $RT=f$  et  $F=0$ .

La coïncidence des deux points  $M$  et  $D$  sera déterminée par  $(\alpha)$  et  $(\beta)$  combinés, c.-à-d. par les équations

$$\mu_a = \mu'_a ; \mu_b = \mu'_b ; RT = f ; \frac{\partial f}{\partial x} = 0 ; \frac{\partial f}{\partial \omega} = 0 \dots (7)$$

Alors on aura aussi  $F=0$ . Ce sont donc cinq équations pour  $x, x', p$  et  $T$  ( $v$  et  $v'$  seront donnés par deux équations d'état), de sorte qu'il y aura une *relation* entre les deux paramètres  $\theta$  et  $\pi$ , comme nous l'avons déjà remarqué dans le § 4.

Dans le paragraphe suivant nous chercherons cette relation, en supposant  $p=0$ , c.-à-d. nous transformerons les équations déjà obtenues dans le § 5, en introduisant cette valeur spéciale de  $p$ .

La courbe  $\theta=f(\pi)$ , que nous trouverons ainsi, formera donc sensiblement la séparation des deux domaines, c.-à-d. de celui où  $p$  est *positif*, et celui où  $p$  est *négatif*. Dans le premier cas on aura un pli longitudinal, qui rencontre le pli *latéral* du pli transversal; dans le second cas on aura le *véritable* pli longitudinal, qui rencontre le pli *transversal* lui-même.

### § 7. La relation $\theta=f(\pi)$ pour $p=0$ .

Il s'ensuit de l'équation (7) du § 5, que la pression  $P$  devient  $=0$ , lorsque

$$q = 4p - 1.$$

Nous aurons donc,  $q$  étant  $= n\omega(\varphi + x)$  et  $p = (1 + nx)\omega$ :

$$\frac{n(\varphi + x)}{1 + nx} p = 4p - 1,$$

done

$$n(\varphi + x)p = (1 + nx)(4p - 1),$$

ou bien

$$n = \frac{4p - 1}{p(\varphi - 3x) + x}.$$

On aura aussi:

$1 - q = 2(1 - 2p) ; 1 - 3q = 4(1 - 3p) ; p - q = 1 - 3p$ ,  
et les équations (4), (5) et (6) du paragraphe 5 deviendront:

$$(\varphi + x)^2 = \frac{64(2p - 1)^4}{(1 - p)(96p^2 - 81p + 17)} ; x(1 - x) = \frac{8(2p - 1)^3}{96p^2 - 81p + 17}$$

$$RT_m = 64 \frac{\alpha^2}{b_1} \omega \frac{(2p-1)^4}{96p^2 - 81p + 17}.$$

Mais puisque (voir § 5)

$$\frac{\alpha^2}{b_1} = \frac{1}{\varphi^2} \cdot \frac{27}{8} RT_1,$$

où  $T_1$  est la température critique la plus basse, ou aura aussi:

$$\frac{T_m}{T_1} = 216 \frac{\omega}{\varphi^2} \frac{(2p-1)^4}{96p^2 - 81p + 27}.$$

On peut donc écrire,  $q = n\omega(\varphi + x)$  étant  $= 4p-1$ , donc  $\omega = \frac{4p-1}{n(\varphi+x)}$  :

$$\left. \begin{aligned} x(1-x) &= \frac{8(2p-1)^3}{96p^2 - 81p + 17} & ; & \quad \frac{(\varphi+x)^2}{x(1-x)} = 8 \frac{2p-1}{1-p} \\ n &= \frac{4p-1}{p(\varphi-3x)+x} & ; & \quad \omega = \frac{p(\varphi-3x)+x}{\varphi+x} \\ P &= 0 & ; & \quad \frac{T_m}{T_1} = \frac{27}{8} \omega \frac{(\varphi+x)^2}{\varphi^2} (1-p) \\ \theta &= \frac{(1+1/\varphi)^2}{1+n} & ; & \quad \pi = \frac{(1+1/\varphi)^2}{(1+n)^2} \end{aligned} \right\} . \quad (1)$$

Pour une valeur donnée de  $p$  on trouve donc successivement  $x$ ,  $\varphi+x$ ,  $\varphi$ ,  $n$ ,  $\omega$ ,  $T_m$ ,  $\theta$  et  $\pi$ ; par conséquent,  $\theta$  étant  $= f_1(p)$ ,  $\pi = f_2(p)$ , nous aurons aussi la relation  $\theta = f(\pi)$ .

Calculons encore, pour compléter les données, la valeur de  $T_0$ , c.-à-d. de la température dans le point critique  $C_0$ .

Alors  $b/v = p = 1$ , et l'équation de la courbe de plissement se réduit à

$$(1-2x) - 3x(1-x)n\omega = 0,$$

c.-à-d., parce que  $(1+nx)\omega = 1$ , donc  $\omega = \frac{1}{1+nx}$ , à

$$(1-2x) - 3x(1-x) \frac{n}{1+nx} = 0.$$

On y tire:

$$x_0 = \frac{(n+1) - \sqrt{n^2 + n + 1}}{n} \dots \dots \dots (2)$$

D'ailleurs l'équation de la spinodale (voir § 5) donne pour  $p = 1$ :

$$RT_0 = \frac{2\alpha^2}{\beta^3} n\omega x(1-x)(1-q)^2,$$

donc avec  $\frac{n}{\beta^2} = \frac{1}{b_1}$  et  $q = n\omega(\varphi + x) = \frac{n}{1 + nx}(\varphi + x)$ :

$$RT_0 = \frac{2\alpha^2}{b_1} \frac{1}{1 + nx_0} \cdot x_0(1 - x_0) \left(1 - \frac{n}{1 + nx_0}(\varphi + x_0)\right)^2.$$

Avec

$$\frac{\alpha^2}{b_1} = \frac{1}{\varphi^2} \cdot \frac{27}{8} RT_1$$

cela devient:

$$\frac{T_0}{T_1} = \frac{27}{4} \frac{1}{\varphi^2} \frac{x_0(1 - x_0)}{1 + nx_0} \left(1 - \frac{n}{1 + nx_0}(\varphi + x_0)\right)^2 \dots \dots (3)$$

Au moyen des équations (1), (2) et (3) on peut construire maintenant le tableau suivant.

$p$	$x(1-x)$	$x$	$(\varphi+x)^2$	$q$	$n$	$\omega$	$T_m/T_1$	$\theta$	$\pi$
1	0,250	0,500	$\infty = 2\delta^{-1}$	$\infty = 12\delta^{-1/2}$	$0 = 3/2\delta^{1/2}$	1,000	$0 = 27/8\delta$	1,000	1,000
0,95	0,218	0,321	31,4	5,28	0,633	0,790	0,150	0,871	0,534
0,90	0,187	0,249	12,0	3,21	1,06	0,710	0,278	0,835	0,404
0,80	0,124	0,145	2,98	1,58	2,07	0,616	0,497	0,867	0,281
0,70	0,070	0,076	0,747	0,788	3,85	0,544	0,659	1,06	0,219
0,60	0,022	0,022	0,0864	0,272	9,59	0,497	0,783	2,07	0,195
0,55	0,0054	0,0054	0,0096	0,093	25,3	0,482	0,824	4,98	0,189
0,50	$0 = 16\delta^3$	$0 = 16\delta^3$	$0 = 256\delta^3$	$0 = 16\delta^2$	$\infty = 1/8\delta^{-2}$	0,500	0,844	$\infty = 1/32\delta^{-2}$	0,250

Pour  $x_0$  et  $T_0/T_1$  nous trouvons:

$p = 1$	0,95	0,90	0,80	0,70	0,60	0,55	0,50
$x_0 = 0,50$	0,327	0,264	0,174	0,106	0,048	0,020	$0 = 4\delta^2$
$T_0/T_1 = 0 = 27/8\delta$	0,164	0,352	0,788	1,52	3,48	8,25	$\infty = 1/32\delta^{-2}$

Lorsque  $p = 1 - \delta$ , on obtient pour  $(\varphi + x)^2$  la valeur  $\frac{1}{4} \times 8 \times \frac{1}{\delta} = 2\delta^{-1}$ .

La valeur de  $n$  devient  $n = \frac{3}{\varphi} = \frac{3}{\sqrt{2}}\delta^{1/2}$ ; celui de  $\omega$  tend à  $p = 1$ .

Pour  $\frac{T_m}{T_1}$  on trouvera  $\frac{27}{8}\omega \cdot \delta = 27/8\delta$ .

La valeur de  $\frac{T_0}{T_1}$  deviendra  $= \frac{27}{4} \frac{1}{\varphi^2} \frac{1}{4} (1 - n\varphi)^2$ . Or  $n\varphi = 3$ ,

donc  $\frac{T_0}{T_1} = \frac{27}{4} \frac{1}{\varphi^2} = 27/8\delta$ .

Quant à la limite  $p = \frac{1}{2}(1 + \delta)$ , on trouvera les valeurs suivantes.

$$(\varphi + x)^2 = 16\delta^3 \times 8 \times \frac{\delta}{\frac{1}{2}} = 256\delta^4 \quad ; \quad n = \frac{1}{\frac{1}{2} \cdot 16\delta^2} = \frac{1}{8}\delta^{-2}$$

$$\omega = p = 0,5 \quad ; \quad \frac{T_m}{T_1} = \frac{27}{8} \omega \cdot \frac{1}{2} = \frac{27}{16} \omega = \frac{27}{32} = 0,844$$

$$\theta = \left(\frac{1}{16\delta^2}\right)^2 : \frac{1}{8\delta^2} = \frac{1}{32\delta^2} = \frac{1}{32}\delta^{-2} \quad ; \quad \pi = \left(\frac{1}{16\delta^2}\right)^2 : \left(\frac{1}{8\delta^2}\right)^2 = \frac{1}{4}.$$

Pour  $x_0$  nous trouvons  $x_0 = (1 + \frac{1}{n}) - (1 + \frac{1}{2n}) = \frac{1}{2n} = 4\delta^2$ , de sorte que  $n x_0$  devient  $= \frac{1}{2}$ .

On aura donc pour  $\frac{T_0}{T_1}$ :

$$\begin{aligned} \frac{T_0}{T_1} &= \frac{27}{4} \frac{1}{\varphi^2} \frac{4\delta^2}{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{\frac{1}{8}\delta^{-2}}{\frac{3}{2}} (16\delta^2 + 4\delta^2)\right)^2 = \\ &= 18 \frac{\delta^2}{\varphi^2} (1 - \frac{5}{3})^2 = 8 \frac{\delta^2}{\varphi^2} = \frac{1}{32}\delta^{-2}. \end{aligned}$$

Nous dressons maintenant le tableau suivant, déduit de celui que nous venons d'évaluer.

$p = b/v$	$\theta$	$\pi$	$n+1 = b_1/b_2$	$1 - x_0$	$1 - x_m$	$T_0/T_2$	$T_m/T_2$
1	1	1	1	0,50	0,50	0	0
0,95	1,15	1,87	1,63	0,33	0,32	0,16	0,15
0,90	1,20	2,48	2,06	0,26	0,25	0,35	0,28
0,80	1,15	3,56	3,07	0,17	0,14 <sup>5</sup>	0,79	0,50
0,70	0,94	4,57	4,85	0,11	0,076	1,52	0,66
0,60	0,48	5,13	10,6	0,048	0,022	3,48	0,78
0,55	0,19	4,98	26,3	0,020	0,0054	8,25	0,82
0,50	0	4	$\infty$	0	0	$\infty$	0,84

Nous avons échangé entre eux  $T_1$  et  $T_2$ ,  $p_1$  et  $p_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$ , de sorte que les valeurs de  $\theta$  et de  $\pi$  sont les valeurs réciproques de celles du tableau précédent. Maintenant toutes les valeurs de  $\pi$  sont devenues positives, c.-à-d nous avons déterminé la partie  $EFGH$  de la courbe  $\theta = f(x)$ , et non la partie  $EF'G'H'$  (voir la fig. 10). Au lieu de  $x_0$  et  $x_m$  nous avons maintenant  $1 - x_0$  et  $1 - x_m$ .

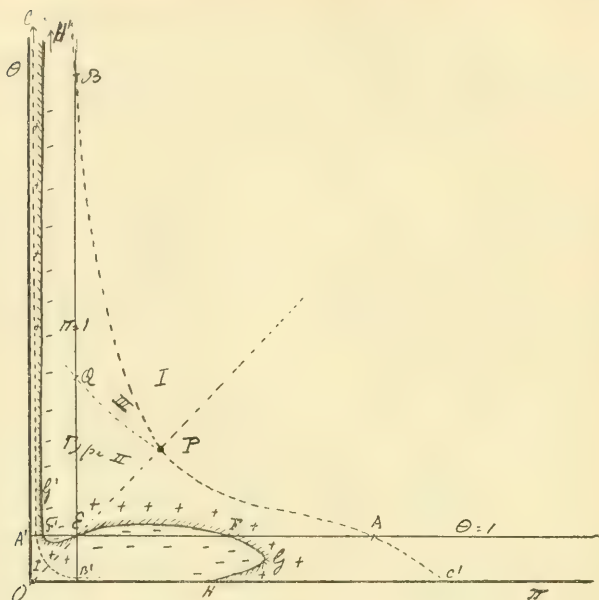


Fig. 10.

$P$  sera donc *positif* (le pli longitudinal rencontre le pli *latéral* du pli transversal) pour des valeurs de  $\theta$ , *supérieures* à celles du tableau précédent ( $\pi > 1$ ), et *négatif* (le pli longitudinal rencontre le pli transversal lui-même), lorsque les valeurs de  $\theta$  sont *inférieures* à ces valeurs. Quand  $\pi < 1$ , on aura le contraire. (voir fig. 10).

Si l'on suppose toujours  $\pi > 1$ , le véritable pli longitudinal se présentera donc, lorsque  $\theta$  est  $< 1$  ou ne dépasse pas par beaucoup la valeur 1. (1,20 tout au plus).

Dans la théorie ordinaire  $x_m$  et  $T_m$  sont souvent confondus avec  $x_0$  et  $T_0$ ; nous voyons que la différence peut être assez forte.

Pour  $p = b/v = 0,6$  le cas de transition, où les points  $D$  et  $M$  coïncident, donne p. e. ( $T_1$  et  $T_2$  comme dans le premier tableau):

$$\begin{array}{ll} x_0 = 0,048 & ; \quad x_m = 0,022 \\ T_0/T_1 = 3,5 & ; \quad T_m/T_1 = 0,78. \end{array}$$

La fig. 11 représente alors l'allure de la branche supérieure de

la courbe de plissement, et la fig. 12 donne les valeurs de  $T$  pour les points de cette courbe. La température critique  $T_0$  n'est pas seulement supérieure à  $T_1$ , mais même

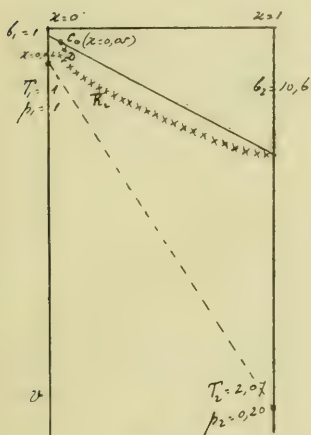


Fig. 11.

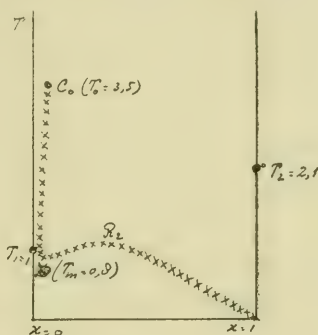


Fig. 12.

à  $T_2$ ; le pli longitudinal sera donc déjà présent sur la surface  $\psi$  à des températures relativement fort élevées. En abaissant continuellement la température, le pli s'étendra de plus en plus sur la surface  $\psi$ , et atteindra à une température un peu au dessous de  $T_1$  le pli transversal. (point critique de miscibilité) Pour réaliser ce cas il faut donc, que  $T_2$  soit environ 2-fois  $T_1$ , tandis que  $p_2$  ne soit que le  $1/5$  de  $p_1$ . Alors le point  $D$  ( $M$ ) sera situé sur la droite  $b/v = 0,6$ .

Pour  $p_2 = 0,8$  la différence entre  $x_0$  et  $x_m$  n'est pas si grande (0,17 et 0,14<sup>5</sup>).  $T_0/T_1$  sera alors  $= 0,79$ ,  $T_m/T_1 = 0,50$ , et le pli longitudinal commence à se former à une température plus basse que  $T_1$ . La valeur de  $\theta$  sera alors  $= 0,87$ , celle de  $\pi = 0,28$ ; la température  $T_0$  sera donc aussi inférieure à  $T_2$ .

Nous terminerons ici notre examen des conditions d'existence du pli longitudinal; ce que nous venons de discuter suffira pour se former du moins une idée de ces conditions; le traitement tout-à-fait général serait presque impossible par la longueur des calculs.

Le résultat principal est ceci: le pli longitudinal peut se présenter chez les mélanges de substances normales; il n'est pas nécessaire

que ces substances (ou l'une des deux) soient anormales, comme on le croyait autrefois.

Il dépend seulement des valeurs de  $\theta = T_2/T_1$  et  $\pi = p_2/p_1$ , quelle sera l'allure particulière du pli longitudinal. Mais que ce pli existe toujours — du moins dans le cas du Type II (et III) — cela n'est plus douteux.

1906—1907.

*Note.* (voir p. 72—73).

Nous avons écrit :

$$u = \frac{\psi^2}{x(1-x)} \frac{1-p}{1-q} = \frac{\psi^2}{x(1-x)} \alpha.$$

Or, lorsque nous écrivons :

$$v = \frac{\psi^2}{x(1-x)} \frac{u}{\alpha} ; \quad M = N\alpha,$$

les équations (7) se transformeront en

$$\begin{aligned} (1-3p)^2 \alpha^2 v^2 + (1-6p+3p^2) v - 6q^2 &= 0 \\ M = 3q - 3(1-2q) \alpha^2 v - (1-3p) \alpha^3 v^2 & \\ q = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{2v+M}{\sqrt{4v+M^2}} ; \quad x = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{M}{\sqrt{4v+M^2}} & \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \dots (7)$$

Et on pourra écrire pour  $\psi = \varphi + x$  et  $x(1-x)$  :

$$\psi = \frac{v}{\sqrt{4v+M^2}} ; \quad x(1-x) = \frac{v}{4v+M^2}.$$

# FAISCEAUX DE COURBES PLANES

PAR

J. DE VRIES.

---

Dans le travail actuel, j'ai réuni les résultats des recherches de différents géomètres sur les faisceaux ponctuels de courbes du  $n^e$  degré à  $n^2$  points de base distincts.

## Polaire d'un point par rapport à un faisceau.

§ 1. Considérons le lieu  $\Phi$  des points de contact des tangentes menées par un point quelconque  $P$  aux courbes  $c^n$  d'un faisceau ( $c^n$ ).

Sur une droite  $d$  issue de  $P$ , le faisceau détermine une involution du  $n^e$  degré; il est clair que les  $2(n-1)$  coïncidences sont les points de contact de  $d$  avec  $2(n-1)$  courbes  $c^n$ .

Par  $P$  il passe une courbe  $c^n$ ; soit  $d_0$  la droite qui la touche en  $P$ . Il est évident que sur  $d_0$  une des coïncidences de l'involution se confond avec  $P$ .

Par suite, le lieu cherché est une courbe du degré  $(2n-1)$  que je nomme la *polaire* de  $P$ . <sup>1)</sup>

Soit  $A$  un des  $n^2$  points de base de ( $c^n$ ). Sur la droite  $PA$ , les groupes de l'involution définie par le faisceau se composent du point  $A$  et de  $(n-1)$  points variables. En écartant le point fixe, on a affaire à une involution du degré  $(n-1)$ , à  $2(n-2)$  coïn-

---

<sup>1)</sup> On la trouve déjà chez STEINER (*Journal für Mathematik*, 1854, t. 47, § 21). Il l'appelle „äussere Panpolare”.

EMIL WEYR (*Sitzungsberichte der Akademie, Wien*, 1870, t. 61, p. 82) l'a définie de nouveau.

Une étude systématique se trouve dans un mémoire de M. GUCCIA (*Rendiconti del Circolo matematico di Palermo*, 1894, t. 9, p. 1).

cidences. Il en suit que la droite  $PA$  touche la polaire  $\Phi_P$  en  $A$ .

Soient  $P$  et  $Q$  deux points quelconques. Les polaires  $\Phi_P$  et  $\Phi_Q$  auront en commun les  $n^2$  points de base et les  $2(n-1)$  coïncidences de l'involution marquée sur la droite  $PQ$ .

Il est clair que les intersections restantes se trouveront dans les points doubles du faisceau. <sup>1)</sup>

*Donc, il y a, dans le faisceau,  $3(n-1)^2$  courbes à point double* <sup>2)</sup>

§ 2. Aux points de la droite  $PQ$  il correspond un faisceau de polaires dont les pôles sont situés sur  $PQ$ .

Supposons que la polaire  $\Phi_S$  ait un point double  $D$ . Les polaires du faisceau dont les pôles se trouvent sur  $DS$ , seront touchées en  $D$  par cette droite. L'involution marquée sur  $DS$  aura un point triple en  $S$ , de sorte que la courbe  $c^n$  menée par  $S$  aura en  $S$  un point d'inflexion.

Réciproquement, chaque point d'inflexion d'une  $c^n$  se confond avec un point double d'une polaire. Par suite, le réseau des polaires ne contient qu'un système simplement infini de courbes à point double.

Donc, la polaire  $\Phi_P$  est, en général, une courbe de la classe  $(2n-1)(2n-2)$ .

Du pôle  $P$  on peut mener à  $\Phi_P$ , à l'exception des  $n^2$  droites  $PA$ ,  $3n(n-2)$  tangentes.

*Donc les tangentes d'inflexion d'un faisceau du  $n^e$  degré enveloppent une courbe de classe  $3n(n-2)$ .* <sup>3)</sup>

Considérons la polaire  $\Phi_A$  du point de base  $A$ . Puisque l'involution définie sur une droite menée par  $A$  ne fournit que  $2n-4$  points de  $\Phi_A$ , cette courbe aura un point triple en  $A$ .

Il en résulte que *trois courbes  $c^n$  ont un point d'inflexion en  $A$ .*

De plus, on en déduit que par  $A$  on peut mener  $3n(n-2)-9$  tangentes à  $\Phi_A$ .

*Donc, chaque point de base est situé sur  $3(n-3)(n+1)$  tangentes d'inflexion.*

<sup>1)</sup> Comp. WEYR l.c.

<sup>2)</sup> STEINER (*Journal f. Math.* 1853). Un faisceau de courbes de genre  $p$  à  $\sigma$  points de base, à tangentes variables, possède  $(\sigma+4p-1)$  courbes à point double (CAPORALI).

<sup>3)</sup> WEYR, l. c.

### Satellite d'une courbe polaire. Enveloppe des bitangentes.

§ 3. Soit  $C$  le point de contact d'une courbe  $c^n$  avec une droite  $d$  issue du point  $P$ . Considérons le groupe de  $(n-2)$  points  $S$  que  $d$  a encore en commun avec cette courbe. Si l'on fait pivoter la droite autour du pôle  $P$ , de sorte que le point  $C$  engendre la polaire  $\Phi_P$ , les points  $S$  décriront une courbe  $\sigma_P$  que je nomme la *satellite* de  $\Phi_P$ .<sup>1)</sup>

Cette courbe passe  $(n-2)(n+1)$  fois par  $P$ ; en effet, si  $d$  se confond avec une des tangentes menées par  $P$  à la  $c^n$  qui passe par  $P$ , un des points  $S$  coïncide avec  $P$ . Puisqu'une droite arbitraire  $d$  contient, à l'exception de  $P$ ,  $2(n-1)(n-2)$  points  $S$ , la *satellite* est une courbe du degré  $(n-2)(3n-1)$ .

Soit  $A$  un point de base de  $(c^n)$ . Parce que la droite  $PA$  est touchée, hors du point  $A$ , par  $2(n-2)$  courbes  $c^i$ , la *satellite* doit passer autant de fois par  $A$ . Donc chaque point de base est un point multiple d'ordre  $2(n-2)$  sur  $\sigma_P$ .

Puisque la polaire  $\Phi_P$  est touchée en  $A$  par la droite  $PA$ , la *satellite*  $\sigma_P$  aura cette droite pour tangente multiple d'ordre  $(n-2)$ .

Les intersections des courbes  $\Phi_P$  et  $\sigma_P$  se rangent en quatre groupes.

D'abord,  $(n-2)(n+1)$  d'entre elles sont confondues en  $P$ . Puis, en chaque point de base, il y a  $2(n-2)$  intersections.

Un troisième groupe est formé par les points d'inflexion dont la tangente passe par  $P$ ; il est clair qu'en un tel point, les deux courbes se touchent. Ce groupe représente donc  $6n(n-2)$  intersections.

Finalement,  $\Phi_P$  et  $\sigma_P$  se coupent en les points de contact de chaque bitangente qui passe par  $P$ .

Or, on a

$$(2n-1)(n-2)(3n-1) - (n-2)(n+1) - 2(n-2)n^2 - \\ - 6n(n-2) = 4n(n-3)(n-2).$$

Par suite, les bitangentes du faisceau enveloppent une courbe de classe  $2n(n-2)(n-3)$ .<sup>2)</sup>

§ 4. Soient  $C_1$  et  $C_2$  les points de contact d'une bitangente issue de  $P$ ,  $S_k$  ( $k=1, 2, \dots, n-4$ ) ses intersections avec la courbe

<sup>1)</sup> J. DE VRIES, Versl. K. A. v. W. Amsterdam, 1905, t. 13, p. 749.

<sup>2)</sup> J. DE VRIES, l. c. p. 750.

$c''$  correspondante. Puisque le groupe  $S_k$  appartient aux deux points  $C_1$  et  $C_2$  de la polaire, la satellite aura les points  $S_k$  pour points doubles.

D'une manière analogue, on voit que les  $(n-3)$  points  $S$  qui correspondent à un point d'inflexion dont la tangente passe par  $P$ , sont des points de rebroussement de la satellite

La courbe satellite possède  $2n(n-2)(n-3)(n-4)$  points doubles,  $3n(n-2)(n-3)$  points de rebroussement,  $n^2$  points multiples d'ordre 2  $(n-2)$  et un point multiple d'ordre  $(n-2)(n+1)$ .

Donc,  $\sigma_P$  est de la classe

$$\begin{aligned} & (n-2)(3n-1)(3n^2-7n+1)-4n(n-2)(n-3)(n-4)- \\ & -9n(n-2)(n-3)-2n^2(n-2)(2n-5)-(n-2)(n+1)(n^2-n-3)= \\ & = (n-2)(5n^2-7n+2) = (n-2)(n-1)(5n-2). \end{aligned}$$

Pour le vérifier, considérons les tangentes de  $\sigma_P$  issues de  $P$ . Ce sont les  $2n(n-2)(n-3)$  bitangentes et les  $3n(n-2)$  tangentes d'inflexion qui se croisent en  $P$ , tandis que les  $n^2$  droites  $PA$  sont des tangentes d'ordre  $(n-2)$  pour  $\sigma_P$ . Or, le nombre  $4n(n-2)(n-3) + 3n(n-2) + n^2(n-2) = (n-2)(5n^2-9n)$  s'accorde avec le nombre des tangentes menées par le point multiple  $P$ ; en effet, on a  $(n-2)(5n^2-9n) + 2(n-2)(n+1) = (n-2)(5n^2-7n+2)$ .

La satellite est, en général, une courbe de la classe  $(n-2)(n-1)(5n-2)$ .

§ 5. Considérons maintenant la satellite de la polaire d'un point de base,  $A$ . Chaque droite issue de  $A$  porte  $2(n-2)$  points de contact  $C$  et, par suite,  $2(n-2)(n-3)$  points  $S$ .

Il s'agit de trouver combien de fois un de ces points  $S$  se confond avec  $A$ .

Considérons, avec EMIL WEYR (l. c), le lieu des intersections d'une courbe  $c^n$  avec la droite qui la touche en  $A$ . Il est clair que c'est une courbe du degré  $(n+1)$  ayant un point triple en  $A$ , puisqu'elle a  $(n-2)$  points en commun avec une droite quelconque menée par  $A$ . Je la nomme la *courbe tangentielle* de  $A$ .

Par le point triple  $A$ , on peut tirer  $(n+1)n-12$  tangentes à cette courbe

Donc, il y a  $(n+4)(n-3)$  bitangentes de courbes  $c^n$  qui ont un de leurs points de contact en  $A$ .

On en déduit encore que le lieu  $(S)$  passe  $(n+4)(n-3)$  fois

par  $A$ , de sorte que le degré de la satellite  $\sigma_A$  est  $2(n-2)(n-3) + (n+4)(n-3) = 3n(n-3)$ .

§ 6. Considérons les intersections de la satellite  $\sigma_A$  avec la polaire  $\Phi_A$ . Il est évident que le point  $A$  en absorbe  $3(n+4)(n-3)$ , tandis que chacun des autres points de base  $B$  en contient  $2(n-3)$ . En effet, la droite  $AB$  est touchée par  $2(n-3)$  courbes  $c^n$ ; à chaque point de contact il correspond un point  $S$  qui se confond avec le point de base  $B$ .

Les courbes  $\sigma_A$  et  $\Phi_A$  se touchent évidemment aux  $3(n-3)(n+4)$  points d'inflexion dont les tangentes concourent en  $A$ .

Les intersections restantes des deux courbes sont situées en couples sur les bitangentes issues de  $A$ .

Or, on a

$$3n(n-3)(2n-1) - 3(n+4)(n-3) - 2(n-3)(n^2-1) - 6(n-3)(n+1) = 4(n-3)(n-4)(n+1).$$

Chaque point de base est situé sur  $2(n-3)(n-4)(n+1)$  bitangentes.

Nous avons vu que, par un point quelconque, on peut tirer  $2n(n-2)(n-3)$  bitangentes. Il en résulte que les  $(n-3)(n+4)$  bitangentes dont un des points de contact se trouve en  $A$ , touchent l'enveloppe des bitangentes en ce point de base.

Les points de base sont des points multiples d'ordre  $(n+4)(n-3)$  pour l'enveloppe des bitangentes. <sup>1)</sup>

§ 7. Sur chaque bitangente issue de  $A$ , la courbe  $\sigma_A$  a  $(n-5)$  points doubles, tandis que chaque tangente d'inflexion passant par  $A$  porte  $(n-4)$  points de rebroussement. Donc :

La satellite d'un point de base est une courbe du degré  $3n(n-3)$  et de la classe  $(n-3)(5n^2-7n-6)$ . Elle possède  $2(n+1)(n-3)(n-4)(n-5)$  points doubles,  $3(n+1)(n-3)(n-4)$  points de rebroussement,  $(n^2-1)$  points multiples d'ordre  $2(n-3)$  et un point multiple d'ordre  $(n+4)(n-3)$ .

Par le point multiple  $A$  on peut tirer à  $\sigma_A$  un nombre de tangentes égal à  $(n-3)(5n^2-7n-6) - 2(n-3)(n-4) = (n+1)(n-3)(5n-14)$ . Elles sont représentées par  $2(n+1)(n-3)(n-4)$

<sup>1)</sup> J. DE VRIES, l.c. p. 751.

bitangentes,  $3(n+1)(n-3)$  tangentes simples (tangentes d'inflexion de courbes  $c^n$ ) et  $(n^2-1)$  tangentes multiples d'ordre  $(n-3)$ .

### La courbe des inflexions.

§ 8. Le lieu des points d'inflexion,  $I$ , du faisceau ( $c^n$ ) passe trois fois par chaque point de base. Parce qu'une  $c^n$  générale possède  $3n(n-2)$  inflexions, elle aura en commun avec le lieu ( $I$ )  $3n(n-2) + 3n^2$  points. Donc, le lieu ( $I$ ) est une courbe du degré  $6(n-1)$ , douée de  $n^2$  points triples

Les  $3(n-1)^2$  points doubles du faisceau sont aussi des points doubles de ( $I$ ). Puisqu'en un tel point se confondent six intersections des courbes  $c^n$  et ( $I$ ), elles y ont les mêmes tangentes.

Il va sans dire que ( $I$ ) ne saurait avoir d'autres points doubles. Afin de démontrer qu'elle ne possède pas de points de rebroussements, on peut déterminer son genre en faisant usage d'une relation bien connue, due à M. ZEUTHEN. <sup>1)</sup>

Supposons qu'il existe entre les points de deux courbes  $c$  et  $c'$  une correspondance où chaque point  $P$  de  $c$  correspond à  $\beta'$  points  $P'$  de  $c'$ , tandis que chaque point  $P'$  détermine  $\beta$  points  $P$ . Supposons, de plus, qu'il arrive  $\gamma'$  fois que deux points  $P'$  coïncident et  $\gamma$  fois que deux points  $P$  se confondent. Alors les genres  $p$  et  $p'$  des deux courbes sont liés par la relation

$$2\beta'(p-1) - 2\beta(p'-1) = \gamma - \gamma'.$$

Soit  $P'$  le point d'intersection d'une droite quelconque  $c'$  avec la tangente d'une  $c^n$  en un point de base. Considérons la correspondance entre  $P'$  et les  $3n(n-2)$  points d'inflexion  $P$  de la  $c^n$ . Alors on a

$$\beta = 3n(n-2), \quad \gamma' = 0, \quad \beta' = 1, \quad p' = 0,$$

et, par suite,

$$\gamma = 2(p-1) + 6n(n-2).$$

Il s'agit maintenant de déterminer le nombre  $\gamma$ .

Si une  $c^n$  possède un point d'undulation, de sorte qu'elle y a un contact quadripunctuel avec sa tangente, on a affaire à deux points  $P$  confondus.

<sup>1)</sup> *Math. Annalen*, 1870, t. 3, p. 150.

Puis, chaque point double de  $(I)$  absorbe un certain nombre de points  $P$  confondus. On peut le déterminer en considérant un faisceau de cubiques.

En effet, puisqu'un point de rebroussement de  $(I)$  ne saurait provenir que de la coïncidence de deux inflexions, ce qui ne peut pas avoir lieu sur une cubique, la courbe des inflexions d'un faisceau  $(c^3)$  possède un nombre de points singuliers qui équivaut à  $9 \times 3 + 12 = 39$ . Donc, elle est du genre  $p = \frac{1}{2} \times 11 \times 10 - 39 = 16$ . Par conséquent, on a  $\gamma = 2 \times 15 + 6 \times 3 = 48$ . Il en résulte que chaque point double d'un faisceau absorbe quatre couples confondus de la correspondance.

§ 9. Afin de déterminer le nombre des points d'undulation, il nous faut considérer une courbe auxiliaire, lieu des groupes de  $3n(n-2)(n-3)$  points  $V$  que les courbes  $c^n$  ont en commun avec leurs tangentes d'inflexion.

Parce qu'en un point de base il se croisent  $3(n+1)(n-3)$  tangentes d'inflexion, le lieu  $(V)$  passe autant de fois par les points de base. Par suite, il a en commun avec une  $c^n$  du faisceau  $3n(n-2)(n-3) + 3n^2(n+1)(n-3)$  points. Donc :

*La courbe résiduelle  $(V)$  est du degré  $3(n-3)(n^2+2n-2)$ ; elle possède  $n^2$  points multiples d'ordre  $3(n+1)(n-3)^1$ .*

Si l'on fait se correspondre les points  $I$  et  $V$  d'une même tangente d'inflexion, les rayons  $OI$  et  $OV$  d'un faisceau de droites, à centre  $O$ , se rangent en une correspondance avec les nombres caractéristiques  $6(n-1)(n-3)$  et  $3(n-3)(n^2+2n-2)$ .

Chacune des  $3n(n-2)$  tangentes d'inflexion issues de  $O$  représente  $(n-3)$  coïncidences de cette correspondance. Les coïncidences restantes, au nombre de  $6(n-1)(n-3) + 3(n-3)(n^2+2n-2) - 3n(n-2)(n-3) = 6(n-3)(3n-2)$ , proviennent d'autant de coïncidences  $I = V$ .

*Dans un faisceau  $(c^n)$  il y a  $6(n-3)(3n-2)$  courbes douées d'une tangente à contact quadriponctuel <sup>2)</sup>.*

§ 10. Comme on a vu, chaque point double du lieu  $(I)$  contient quatre couples coïncidants de points  $P$  correspondant à un point  $P'$  de la droite auxiliaire  $c'$ . Donc, on a  $\gamma = 6(n-3)(3n-2) +$

<sup>1)</sup> J. DE VRIES, l. c. p. 752.

<sup>2)</sup> J. DE VRIES, *Versl. K. A. v. W. Amsterdam*, 1906, t. 14, p. 844.

+  $12(n-1)^2 = 30n^2 - 90n + 48$ , de sorte qu'on trouve pour le genre de  $(I)$

$$p = 12n^2 - 39n + 25.$$

Maintenant on peut affirmer que la courbe  $(I)$  ne possède d'autres points singuliers que les  $n^2$  points triples  $A$  et les  $3(n-1)^2$  points doubles qui coïncident avec les points doubles du faisceau.

$$\begin{aligned} \text{En effet, on a } \frac{1}{2}(6n-7)(6n-8) - 3n^2 - 3(n-1)^2 &= \\ &= 12n^2 - 39n + 25. \end{aligned}$$

En résumé, nous avons trouvé :

*La courbe des inflexions est du degré  $6(n-1)$  et de la classe  $6(n-2)(4n-3)$ . Elle possède  $3(n-1)^2$  points doubles et  $n^2$  points triples.*

§ 11. En faisant se correspondre les points tangentiels d'un même point d'inflexion, on obtient dans un faisceau de droites, à centre  $O$ , une correspondance symétrique, à nombre caractéristique  $3(n-3)(n-4)(n^2+2n-2)$ . Puisque chaque tangente d'inflexion menée par  $O$ , en absorbe  $(n-3)(n-4)$  coïncidences, le nombre de coïncidences provenant d'une coïncidence  $V=V'$  est égal à  $6(n-3)(n-4)(n^2+2n-2) - 3n(n-2)(n-3)(n-4) = 3(n-3)(n-4)(n^2+6n-4)$ .

*Le faisceau  $(c^n)$  contient  $3(n-3)(n-4)(n^2+6n-4)$  courbes douées d'une bitangente dont un des points de contact est un point d'inflexion.*<sup>1)</sup>

Il est clair que les courbes  $(I)$  et  $(V)$  se touchent en les  $6(n-3)(3n-2)$  points d'undulation. Outre ces points et les intersections absorbées par les  $n^2$  points de base, elles ont en commun  $18(n-1)(n-3)(n^2+2n-2) - 9n^2(n+1)(n-3) - 12(n-3)(3n-2)$  points. Il en résulte :

*Il y a  $3(n-3)(3n^3+3n^2-36n+20)$  points d'inflexion qui sont en même temps un des points tangentiels d'un autre point d'inflexion.*

### La courbe bitangentielle.

§ 12. Considérons maintenant le lieu des points de contact,  $T$  et  $T'$ , des tangentes doubles du faisceau. Pour abrégé, je le nomme la *courbe bitangentielle*  $(T)$ .

Comme on a vu, chaque point de base est point de contact de

<sup>1)</sup> J. DE VRIES, l. c. t. 14, p. 844.

$(n-3)(n+4)$  bitangentes. Parce qu'une  $c^n$  générale possède  $\frac{1}{2}n(n-2)(n^2-9)$  tangentes doubles, le lieu  $(T)$  a en commun avec une  $c^n$  quelconque  $n^2(n-3)(n+4) + n(n-2)(n^2-9)$  points. Par conséquent, la courbe bitangentielle est du degré  $(n-3)(2n^2+5n-6)$ .<sup>1)</sup>

Les points doubles  $D$  du faisceau sont en même temps des points multiples de la courbe  $(T)$ .

En effet, par un tel point on peut tirer  $(n^2-n-6)$  tangentes à la courbe  $c^n$  qui y passe; puisqu'une telle droite est une bitangente impropre, les points  $D$  sont des points multiples d'ordre  $(n-3)(n+2)$ .

A l'exception de leurs intersections situées en les points doubles  $D$  et les points de base  $A$ , les courbes  $(T)$  et  $(I)$  ont en commun

$$6(n-1)(n-3)(2n^2+5n-6) - 6(n-1)^2(n-3)(n+2) - 3n^2(n+4)(n-3) = (n-3)(3n^3+6n^2-48n+24) \text{ points.}$$

On peut le vérifier en observant que les deux courbes se touchent aux points d'undulation, tandis qu'elles se coupent en les inflexions dont la tangente touche la  $c^n$  correspondante ailleurs. En effet, on a

$$12(n-3)(3n-2) + 3(n-3)(n-4)(n^2+6n-4) = (n-3)(3n^3+6n^2-48n+24).$$

§ 13. Considérons le lieu des points  $W$  qu'une  $c^n$  a encore en commun avec ses bitangentes.

Parce qu'un point de base porte 2  $(n-4)(n-3)(n+1)$  bitangentes, la courbe  $(W)$  passe autant de fois par les points de base. Le nombre de ses intersections avec une  $c^n$  du faisceau égale donc

$$2n^2(n-4)(n-3)(n+1) + \frac{1}{2}n(n-2)(n^2-9)(n-4).$$

La courbe résiduelle  $(W)$  est du degré

$$\frac{1}{2}(n-4)(n-3)(5n^2+5n-6).<sup>2)</sup>$$

Par la correspondance entre les points  $T$  et  $W$  d'une même bitangente, les droites du faisceau  $O$  se rangent en une correspondance avec les nombres caractéristiques  $(n-4)(n-3)(2n^2+5n-6)$

<sup>1)</sup> P. H. SCHOUTE, *Wiskundige Opgaven*, 1886, t. 2, p. 307.

<sup>2)</sup> J. DE VRIES, l. c. t. 13, p. 751.

et  $(n-4)(n-3)(5n^2+5n-6)$ . Toute bitangente issue de  $O$  représente  $2(n-4)$  coïncidences. Les coïncidences restantes proviennent des coïncidences  $T \equiv W$ . On retrouve de cette manière le nombre des bitangentes qui sont en même temps des tangentes d'inflexion (tangentes  $t_{2,3}$ ).

Considérons maintenant la correspondance entre les rayons  $OW$ ,  $OW'$ . C'est un système symétrique à nombre caractéristique  $\frac{1}{2}(n-4)(n-3)(5n^2+5n-6)(n-5)$ . Chaque bitangente menée de  $O$  en absorbe  $(n-4)(n-5)$  coïncidences. Donc, le nombre des coïncidences  $W \equiv W'$  est égal à

$$(n-3)(n-4)(n-5)(5n^2+5n-6) - 2n(n-2)(n-3)(n-4)(n-5) = 3(n-3)(n-4)(n-5)(n^2+3n-2).$$

Si deux points  $W$  coïncident, on a affaire à une tritangente. Puisqu'une telle droite représente trois bitangentes, de sorte qu'elle porte trois coïncidences  $W \equiv W'$ , nous venons de trouver :

Un faisceau ( $c^n$ ) contient  $(n-5)(n-4)(n-3)(n^2+3n-2)$  tritangentes. <sup>1)</sup>

§ 14. On peut établir une correspondance entre les points  $P'$  d'une droite  $c'$  et les groupes de  $n(n-2)(n^2-9)$  points  $T \equiv P$  de la courbe bitangentielle, de manière que chaque groupe contient les points de contact d'une  $c^n$  avec ses bitangentes.

Dans la formule  $2\beta'(p-1) - 2\beta(p'-1) = \gamma - \gamma'$  on a alors  $\beta = n(n-2)(n^2-9)$ ,  $\beta' = 1$ ,  $\gamma' = 0$ ,  $p' = 0$ . Donc

$$\gamma = 2(p-1) + 2n(n-2)(n^2-9).$$

Soit  $n=4$ . Les coïncidences de deux points  $P$  sont fournies par les points d'undulations et par les points de contact des bitangentes impropres. En effet, on vérifie aisément que chacune des  $(n-3)(n+2)$  tangentes issues d'un point double  $D$  remplace deux bitangentes de la courbe générale. Les 27 points  $D$  d'un ( $c^4$ ) fournissent  $27 \times 6 \times 2 = 324$  coïncidences. Parce qu'il y a 60 points d'undulation, on trouve  $\gamma = 384$ . Par suite  $384 = 2(p-1) + 112$ , d'où  $p = 137$ .

Puisque la courbe bitangentielle est du 46° degré, il faut qu'elle possède un nombre de points singuliers qui équivaut à

<sup>1)</sup> J DE VRIES, l. c. t. 14, p. 844.

$\frac{1}{2} \times 45 \times 44 - 137 = 853$ . Il est clair qu'ils sont représentés par les 16 points octuples  $A$  et les 27 points sextuples  $D$ . Par conséquent, la courbe  $(T)$  ne peut avoir d'autres points singuliers.

§ 15. Soit  $n=5$ . Alors on a encore affaire aux points de contact des 306 tangentes  $t_{2,3}$  (§ 11). En effet, une telle tangente a un contact simple et un contact triponctuel; donc, elle emplace au moins deux bitangentes.

Eu égard aux points multiples que la courbe  $(T)$  possède en les points  $A$  et  $D$ , on trouve  $2p = 137 \times 136 - 25 \times 18 \times 17 - 48 \times 14 \times 13 = 2246$ . Parce que  $\beta = 240$ , on a  $\gamma = 2(p-1) + 2\beta = 2724$ . Les points  $D$  et les points d'undulation donnent  $48 \times 28 + 156 = 1500$  coïncidences. Il en résulte que les 306 tangentes  $t_{2,3}$  fournissent 1224 coïncidences; par suite, une telle tangente en fournit quatre.

Si l'on a  $n > 5$ , les tritangentes donnent lieu à un nouvel groupe de coïncidences.

On trouve

$$2p = (2n^3 - n^2 - 21n + 17)(2n^3 - n^2 - 21n + 16) - n^2(n^2 + n - 12)(n^2 + n - 13) - 3(n-1)^2(n^2 - n - 6)(n^2 - n - 7),$$

d'où

$$p = 3n^5 - 19n^4 + 14n^3 + 120n^2 - 240n + 73.$$

Donc, on a

$$\gamma = 6n^5 - 36n^4 + 24n^3 + 222n^2 - 444n + 144.$$

Les  $3(n-1)^2$  points  $D$  fournissent  $6(n-1)^2(n-3)(n+2)$  coïncidences. Puis,  $6(n-3)(3n-2)$  coïncidences proviennent des points d'undulation et  $12(n-3)(n-4)(n^2 + 6n - 4)$  des tangentes  $t_{2,3}$ . Les coïncidences restantes proviennent des  $(n-5)(n-4)(n-3)(n^2 + 3n - 2)$  tritangentes; chacune d'elles en fournit six.

### Les courbes tangentielles d'un point de base.

§ 16. Nous avons vu que la courbe tangentielle d'un point de base  $A$  est du  $(n+1)^e$  degré ayant un point triple en  $A$ , où elle est touchée par les tangentes aux trois courbes  $c^u$  sur lesquelles  $A$  est un point d'inflexion.

Soit  $A'$  un des points qu'une courbe  $c^n$  a en commun avec la droite qui la touche en  $A$  (point tangentiel de  $A$ ); soit, de plus,

$A''$  un des points tangentiels de  $A'$  (point tangentiel du second ordre). Sur chaque  $c^n$  il y a  $(n-2)^2$  points  $A''$ : convenons de nommer *courbe tangentielle du second ordre* le lieu des groupes de  $(n-2)^2$  points  $A''$  appartenant aux courbes du faisceau.

En général, considérons le lieu,  $(A^m)$  des groupes de  $(n-2)^m$  points tangentiels du  $m^e$  ordre d'un point de base.

§ 17. Soit  $r_m$  le degré de cette  $m^e$  courbe tangentielle. Désignons par  $\alpha_m$  et par  $\beta_m$  le nombre de branches de cette courbe passant par le point de base  $A$  et par chacun des autres points de base  $B$ .

La courbe  $(A^{m-1})$  du point  $A$  a en commun avec la polaire  $\Phi_A$  les points tangentiels  $A^{(m-1)}$ , du  $(m-1)^e$  ordre, dont un des points tangentiels coïncide avec  $A$ . Ces points sont au nombre de  $(\alpha_m - 3)$ ; en effet, parmi les courbes  $c^n$  pour lesquelles  $A$  se confond avec un de ses points tangentiels du  $m^e$  ordre on trouve les trois  $c^n$  qui ont un point d'inflexion en  $A$ .

Les courbes  $(A^{m-1})$  et  $\Phi$  y sont touchées par les trois tangentes d'inflexion; par suite, elles y ont en commun  $3\alpha_{m-1} + 3$  points.

Parce que les autres points de base,  $B$ , sont des points simples de la polaire  $\Phi_A$ , nous aurons la relation

$$(2n-1) r_{m-1} = \alpha_m + 3\alpha_{m-1} + (n^2-1) \beta_{m-1} \dots \dots (1)$$

Considérons maintenant les intersections de la courbe  $(A^{m-1})$  avec la polaire  $\Phi_B$ . Elles ont en commun les  $\beta_m$  points  $A^{(m-1)}$  dont un des points tangentiels  $A^{(m)}$  coïncide avec le point de base  $B$ . Il est clair que  $3\beta_{m-1}$  intersections sont réunies en  $B$ , tandis que le nombre des intersections situées en  $A$  et en chacun des points de base restants est représenté par  $\alpha_{m-1}$  et par  $\beta_{m-1}$ . Par suite nous aurons

$$(2n-1) r_{m-1} = \beta_m + \alpha_{m-1} + (n^2+1) \beta_{m-1} \dots \dots (2)$$

En observant que la courbe  $(A^m)$  contient les  $(n-2)^m$  points tangentiels  $A^{(m)}$  d'une courbe  $c^n$ , on arrive à la relation

$$n r_m = \alpha_m + (n^2-1) \beta_m + (n-2)^m \dots \dots \dots (3)$$

§ 18. Afin de trouver une équation aux différences finies qui ne contient que la fonction  $r_m$ , il nous faut éliminer les fonctions  $\alpha_m$  et  $\beta_m$ .

En remplaçant, dans (3),  $\alpha_m$  et  $\beta_m$  par les expressions tirées des équations (1) et (2), nous aurons

$$n \tau_m = n^2 (2n-1) \tau_{m-1} - (n^2+2) \{ \alpha_{m-1} + (n^2-1) \beta_{m-1} \} + (n-2)^m.$$

Eu égard à la relation (3), on peut remplacer  $\alpha_{m-1} + (n^2-1) \beta_{m-1}$  par  $n \tau_{m-1} - (n-2)^{m-1}$ . Par suite, on a

$$\tau_m = (n^2 - n - 2) \tau_{m-1} + (n+1) (n-2)^{m-1} \dots \dots (4)$$

Eu combinant cette équation avec la relation analogue

$$\tau_{m-1} = (n^2 - n - 2) \tau_{m-2} + (n+1) (n-2)^{m-2},$$

on trouve l'équation homogène

$$\tau_m - (n-2) (n+2) \tau_{m-1} + (n-2)^2 (n+1) \tau_{m-2} = 0 \dots (5)$$

Soit  $\tau_m = x^m$  une solution particulière. Par substitution, on trouve

$$x^2 - (n-2) (n+2) x + (n-2)^2 (n+1) = 0,$$

d'où

$$x^2 = n^2 - n - 2 \quad \text{ou} \quad x = n - 2.$$

Donc, la solution générale a la forme

$$\tau_m = c_1 (n^2 - n - 2)^m + c_2 (n-2)^m.$$

En remplaçant, dans (4),  $m$  par 2 et  $\tau_1$  par  $n+1$ , on trouve  $\tau_2 = (n+1) (n^2-4)$ .

Donc les constantes  $c_1$  et  $c_2$  vérifient les relations

$$(n+1) (n^2+4) = c_1 (n^2 - n - 2)^2 + c_2 (n-2)^2,$$

$$n+1 = c_1 (n^2 - n - 2) + c_2 (n-2).$$

Finalement, on trouve pour le *degré de la courbe* ( $A^m$ )

$$\tau_m = (n+1) (n-2)^{m-1} \frac{(n+1)^m - 1}{n} \dots \dots \dots (6)$$

Des équations (1) et (2) on déduit

$$\alpha_m - \beta_m = -2 (\alpha_{m-1} - \beta_{m-1}).$$

Par suite, on a

$$\alpha_m - \beta_m = (-2)^{m-1} (\alpha_1 - \beta_1) = -(-2)^m \dots \dots \dots (7)$$

En faisant usage des relations (3) et (6), on trouve

$$n^2 \alpha_m = (n-2)^{m-1} \{ (n+1)^{m+1} - 2n + 1 \} - (n^2-1) (-2)^m \dots (8)$$

$$n^2 \beta_m = (n-2)^{m-1} \{ (n+1)^{m+1} - 2n + 1 \} + (-2)^m \dots \dots \dots (9)$$

### Lieu des points sextactiques.

§ 19. Supposons qu'une courbe  $c^n$  ait en  $A$  un contact du 4<sup>e</sup> ordre avec une conique  $c^2$ , de sorte que 5 de leurs intersections sont confondues dans  $A$ .

Elles auront encore en commun  $(2n-5)$  points  $R$ .

Désignons par  $\varrho$  le degré de la courbe  $(R)$ , lieu des groupes de  $(2n-5)$  points  $R$  situés sur les courbes  $c^n$  du faisceau. Soient  $\alpha$  et  $\beta$  les multiplicités des points de base  $A$  et  $B$ .

Considérons la relation entre la courbe  $(R)$  et la courbe tangentielle du point  $A$ . De leurs intersections  $\beta$  sont réunies en chaque point  $B$  et  $(3\alpha+3)$  en  $A$ . En effet, la courbe  $(R)$  est touchée en  $A$  par les trois tangentes d'inflexion dont le point de contact coïncide avec  $A$ , et il est évident qu'une telle tangente doit être considérée comme une droite double, de sorte qu'un des points  $R$  se confond avec  $A$ .

Les  $(n-3)$  points  $R_0$  que cette tangente d'inflexion a encore en commun avec la  $c^n$  correspondante seront des points singuliers de la courbe  $(R)$ .

Désignons par  $\mu$  la multiplicité d'un point  $R_0$  parmi les intersections des courbes  $(R)$  et  $(A')$ , de sorte que  $\mu$  de ces intersections sont réunies en  $R_0$ . Alors on aura la relation

$$(n+1)\varrho = 3(\alpha+1) + (n^2-1)\beta + 3(n-3)\mu \dots (10)$$

En considérant les intersections de la courbe  $(R)$  avec une  $c^n$  du faisceau, on obtient l'équation

$$n\varrho = \alpha + (n^2-1)\beta + (2n-5) \dots (11)$$

Il est évident que les coniques  $c^2$  qui, en  $A$ , ont cinq points en commun avec les courbes  $c^n$ , forment un système à index  $\beta$ ; en effet, il arrive  $\beta$  fois qu'un point  $R$  coïncide avec un point de base  $B$ . Parce que ce système est en relation homographique avec le faisceau  $(c^n)$ , les intersections  $Q, Q'$  d'une droite avec les couples de courbes homologues se rangent en une correspondance  $(2, n\beta)$ . En effet, par un point  $Q$  il passe une  $c^n$ , et la conique correspondante coupe la droite en deux points  $Q'$ . Un point  $Q'$  est situé sur  $\beta$  coniques, et les courbes  $c^n$  homologues déterminent  $n\beta$  points  $Q$ . Chaque coïncidence étant un point  $R$ , on obtient la relation

$$\varrho = n\beta + 2 \dots (12)$$

Des relations (10), (11) et (12) on déduit, par l'élimination de  $\varrho$  et  $\alpha$ , l'équation

$$(n-2)\beta = n(3\mu-2) - (9\mu-16),$$

$$\text{d'où } \beta = 3\mu - 2 + \frac{12 - 3\mu}{n-2}.$$

Puisque  $\beta$  est un entier, il en résulte  $\mu = 4$ . Cela veut dire que par chaque point  $R_0$  passent deux branches de la courbe  $(R)$  ayant la même tangente qui y touche encore la courbe tangentielle.

Maintenant on trouve

$$\beta = 10, \alpha = 15 \text{ et } \varrho = 10n + 2.$$

§ 20. Parce que  $\alpha = 15$ , chaque point de base se confond 12 fois avec un des points  $R$ . Donc, le lieu des *points sextactiques* passe douze fois par chaque point de base. Comme une courbe générale du  $n^{\circ}$  degré possède  $3n(4n-9)$  points sextactiques <sup>1)</sup>, le lieu de ces points aura  $3n(4n-9) + 12n^2$  points en commun avec une  $c^n$  du faisceau. Donc: *Le lieu des points sextactiques est une courbe du degré  $3(8n-9)$  avec  $n^2$  points multiples du douzième ordre.*

<sup>1)</sup> CAYLEY, Phil. Trans., 1865, t. 155.



# SUR UNE RELATION ENTRE LES VALEURS $k$ DES SOLUTIONS SALINES.

PAR

E. VAN DER VEN.

---

Dans ma dernière étude <sup>1)</sup> je fus frappé par une relation particulière, que je croyais observer entre les pouvoirs conducteurs pour l'électricité des différentes solutions salines, selon laquelle le pouvoir des solutions de huit sulfates serait surpassé par celui des azotates, qui lui-même serait subordonné à celui des chlorures et des chlorides. Pourtant, comme alors je ne fis cette observation qu'en chemin faisant et que l'examen, dont il résultait, ne me semblait pas être entouré de toutes les garanties auxquelles le sujet avait droit quand il se présentait comme cause principale, je promettais alors le reprendre; et c'est dans cette étude que je présente le résultat et les détails de cette nouvelle recherche.

Comme on se rappellera j'ai déduit le rapport des valeurs  $k$  de celui des valeurs  $1/k$ , auxquelles se réduisent celles de la différence potentielle  $AV = \frac{Id}{km^2}$  des parois intérieure et extérieure des vases poreuses, données par l'expérience, si pendant tout l'examen on se sert d'un courant d'une intensité constante et qu'on réduit les valeurs  $d$  et  $m$ , de manière qu'il est si toutes les vases ont une même épaisseur et une porosité égale. D'où il suit que l'exactitude des valeurs  $1/k$  dépend en premier lieu de celle des valeurs trouvées  $AV$ , en second lieu de celle des valeurs  $d$  et  $m$ .

Quant aux premières, elles sont déterminées dans mon étude citée <sup>2)</sup> au moyen de deux lames de cuivre, fixées parallèlement,

---

<sup>1)</sup> *Archives du Musée Teyler*, S. II, T. X, p. 85.

<sup>2)</sup> *Ibid*, p. 96.

j'une vis à vis de l'autre, dans un petit bloc d'ébonite; en faisant ce bloc glisser sur le bord de la vase les deux lames glissaient, en faisant ressort, l'une sur sa paroi intérieure, l'autre sur celle extérieure. Ces lames étaient conductivement reliées aux électrodes d'un multiplicateur, dont j'observais les indications en six positions différentes, croyant éliminer, en prenant la moyenne des valeurs observées, l'effet de l'épaisseur et de la porosité différentes des parties de la paroi.

Comme il y avait raison de craindre, *et* que cette manière de faire ne me ferait pas connaître la valeur exacte de  $\Delta V$ , *et* que le déplacement continu des lames devait nuire à leur serrement invariable contre les parois, je me suis servi dans la présente étude de deux cylindres métalliques très minces, percés d'un grand nombre de trous, qui s'appliquaient, l'un contre la surface intérieure, l'autre contre celle extérieure. Ces cylindres sont encastrés dans un anneau d'ébonite, qui repose sur le bord de la vase; ils sont construits du métal qui fait partie de la composition du sel en solution; en les construisant de cuivre je craignais que leur contact nuirait à la pureté des solutions. Aussi je me suis assuré avant chaque observation si le passage du courant principal n'avait occasionné une différence de potentiel entre les cylindres eux-mêmes, dont l'effet s'ajouterait à celui de la différence des deux parois; et s'il y en avait j'en ai corrigé les indications du multiplicateur.

La détermination de  $m$  s'est fait au moyen de la formule de M. POISEUILLE:  $m = \sqrt[4]{\frac{Qd}{s}}$ , dans laquelle  $Q$  représente le poids de la quantité d'eau distillée, qui, dans un temps donné, s'est écoulée de la vase poreuse, sous la pression latérale  $s$ . Pendant mes recherches ci-dessus citées <sup>1)</sup> je me suis souvent successivement servi d'une même vase pour l'examen de solutions de composition différente; mais, comme je me suis aperçu que le nettoyage de la vase, qui, en agissant ainsi, était nécessaire entre deux emplois successifs, faisait varier la quantité  $Q$ , je me suis servi pour mes recherches actuelles d'un assemblage de trois vases particulières pour chacune des solutions. J'obtenais ainsi trois valeurs indépendantes de  $\Delta V$ ; en réduisant chacune d'elles aux mêmes valeurs de  $d$  et de  $m$ , pour lesquelles j'ai pris  $d = 4$  mM.,  $m = 0.400$  mM., je me suis procuré trois valeurs, qui, en devant

<sup>1)</sup> *Archives du Musée Teyler*, S. II, T. X, p. 436.

être égales, me faisaient connaître l'erreur probable du résultat de mes recherches

Quant à la température, qui est d'une si grande influence, aussi bien sur la résistance des solutions que sur la vitesse de leur écoulement, j'ai tâché la maintenir entre des limites resserrées, en n'opérant qu'avec des fluides dont la température égalait celle de l'air ambiant, maintenue à  $\pm 64^{\circ}$  F. Cette température a du être choisie, parcequ'en voulant trouver au moyen du rapport des valeurs  $1/k$  celles des coefficients  $k$ , il fallut prendre pour base la valeur de  $k$ , trouvée pour une quelconque de nos solutions au moyen d'une méthode directe; et les déterminations de ce genre ont été pour la plupart faites à la température  $18^{\circ}$  C.

Ajoutons encore que dans cette étude je ne me suis pas borné, comme dans la précédente, à chercher les valeurs  $1/k$  qui ont rapport à une seule concentration: 5 grammes de sel cristallisé sur 105 grammes de solution. J'y ai ajouté les solutions contenant 7.5 gr. et 10 gr. sur 100 gr. d'eau, en exceptant seulement celles du chlorure de cuivre et du chlorure de zinc, pour lesquelles la concentration 7.5 % a été omise. La résistance des solutions de ces sels est assez petite pour faire tomber les limites des erreurs probables, qui ont rapport à cette concentration, dans la domaine de celles des deux autres.

Les résultats de ces recherches sont rassemblés dans le tableau suivant; les deux appendices, que je fais suivre, en contiennent les détails, la première (pag. 122) pour ce qui regarde la détermination de  $d$  et de  $m$ , la seconde (pag. 124) pour ce qui regarde celle de  $\Delta V$ .

De ce tableau la première colonne donne les noms des sels cristallisés en solution, la deuxième le poids de sel anhydre respectivement contenu dans 105, 107.5, 110 gr. des solutions. Quand aux poids atomiques, au moyen des quels ces poids ont été calculés, il sont pris du *Chemiker Kalender* de M. RUDOLF BIEDERMAN, pour 1905.

La sixième colonne, enfin, contient les valeurs de  $k$  pour une concentration de 5 grammes de sel anhydre sur 100 cM<sup>3</sup>. de solution. Elles sont calculées au moyen des valeurs  $1/k$  contenues dans la cinquième colonne, en prenant pour unité celle trouvée par M. LONG pour une solution de chlorure de zinc de 5%. Ce calcul, assez embarrassant, je me le suis imposé pour faciliter la

comparaison des valeurs  $k$ , aussi bien entre elles qu'à celles directement trouvées par des autres opérateurs; comparaison qui ne se fait pas facilement au moyen des données de la cinquième colonne, à cause de l'inégalité des poids de sel anhydre, contenus dans les solutions de chaque sel en particulier. En exécutant le dit calcul je n'ai porté en ligne de compte que la deuxième décimale, les erreurs probables des valeurs  $\Delta V$  affectant en général les centièmes de volt d'une unité.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Noms des sels en solution.	Poids du sel anhydre y compris.	Poids specif. des solutions.	Sel anhydre sur 100 cM <sup>3</sup> .	Rapport $1/k$ des valeurs $\Delta V$ .	$10^8 \times k_{18^\circ \text{C.}}$ pour 5 gr. de sel anh. sur 100 cM <sup>3</sup> .
<i>Cu SO<sub>4</sub> + 5 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{160}{250} \times 5 \text{ gr.} = 3.20 \text{ gr.}$	1.0310	3.14 gr.	$1.823 \pm 0.003$	
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 4.80 "	468	4.67 "	.395 .001	159
10 " " 110 "	10 " 6.40 "	637	6.19 "	.036 .012	
<i>Zn SO<sub>4</sub> + 7 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{162}{288} \times 5 \text{ gr.} = 2.82 \text{ gr.}$	1.0280	2.74 gr.	$2.341 \pm 0.011$	
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 4.23 "	415	4.07 "	1.657 .013	152
10 " " 110 "	10 " 5.64 "	552	5.37 "	.282 .010	
<i>Fe SO<sub>4</sub> + 7 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{152}{278} \times 5 \text{ gr.} = 2.70 \text{ gr.}$	1.0267	2.64 gr.	$2.290 \pm 0.028$	
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 4.05 "	387	3.91 "	1.689 .015	167
10 " " 110 "	10 " 5.40 "	538	5.17 "	.190 .011	
<i>2 Fe 3 SO<sub>4</sub> + 9 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{400}{563} \times 5 \text{ gr.} = 3.56 \text{ gr.}$	1.0352	3.51 gr.	$1.965 \pm 0.022$	
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 5.34 "	525	5.23 "	.478 .020	136
10 " " 110 "	10 " 7.12 "	725	6.94 "	.036 .023	
<i>Ni SO<sub>4</sub> + 7 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{155}{251} \times 5 \text{ gr.} = 2.76 \text{ gr.}$	1.0295	2.71 gr.	$3.340 \pm 0.018$	
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 4.14 "	429	4.02 "	2.661 .013	100
10 " " 110 "	10 " 5.52 "	567	5.30 "	1.950 .007	
<i>Cu N<sub>2</sub> O<sub>6</sub> + 6 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{188}{290} \times 5 \text{ gr.} = 3.18 \text{ gr.}$	1.0246	3.10 gr.	$0.863 \pm 0.006$	
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 4.77 "	367	4.63 "	.630 .02	354
10 " " 110 "	10 " 6.36 "	495	6.06 "	.485 .07	
<i>Zn N<sub>2</sub> O<sub>6</sub> + 6 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{190}{298} \times 5 \text{ gr.} = 3.02 \text{ gr.}$	1.0273	2.96 gr.	$1.051 \pm 0.003$	
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 4.53 "	404	4.39 "	0.784 .007	345
10 " " 110 "	10 " 6.04 "	549	5.79 "	.557 .003	

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Noms des sels en solution.	Poids du sel anhydre y compris.	Poids specif. des solutions.	Sel anhydre sur 100 cM <sup>3</sup> .	Rapport <sup>1</sup> / <sub>k</sub> des valeurs <i>N/V</i> .	10 <sup>8</sup> × <i>k</i> <sub>15° C.</sub> pour 5 gr. de sel anh. sur 100 cM <sup>3</sup> .
<i>Pb N<sub>2</sub> O<sub>6</sub></i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{331}{331} \times 5 \text{ gr.} = 5.00 \text{ gr.}$	1.0431	4.97 gr.	0.992 ± 0.007	212
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 7.50 "	653	7.43 "	.762 .004	
10 " " 110 "	10 " 10.00 "	901	9.91 "	.567 .004	
<i>2 Fe 3(N<sub>2</sub> O<sub>6</sub>) + 18 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{484}{808} \times 5 \text{ gr.} = 3.00 \text{ gr.}$	1.0235	2.91 gr.	0.922 ± 0.007	324
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 4.50 "	340	4.33 "	.739 .011	
10 " " 110 "	10 " 6.00 "	457	5.70 "	.543 .008	
<i>Ni N<sub>2</sub> O<sub>6</sub> + 6 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{183}{293} \times 5 \text{ gr.} = 3.14 \text{ gr.}$	1.0255	3.07 gr.	1.580 ± 0.020	202
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 4.71 "	382	4.55 "	.173 .006	
10 " " 110 "	10 " 6.28 "	519	5.99 "	.832 .009	
<i>Cu Cl<sub>2</sub> + 2 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{134.5}{170.5} \times 5 \text{ gr.} = 3.91 \text{ gr.}$	1.0352	3.80 gr.	0.561 ± 0.013	425
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 5.91 "	505	5.78 "	—	
10 " " 110 "	10 " 7.88 "	670	7.54 "	0.351 ± 0.011	
<i>Zn Cl<sub>2</sub>.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{136}{136} \times 5 \text{ gr.} = 5 \text{ gr.}$	1.0395	4.95 gr.	0.465 ± 0.004	452
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 7.5 "	613	7.40 "	—	
10 " " 110 "	10 " 10 "	842	9.85 "	0.285 ± 0.004	
<i>Ni Cl<sub>2</sub> + 6 Aq.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{130}{238} \times 5 \text{ gr.} = 2.73 \text{ gr.}$	1.0251	2.67 gr.	1.229 ± 0.005	295
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 4.10 "	353	3.69 "	0.890 .009	
10 " " 110. "	10 " 5.46 "	439	5.21 "	.685 .006	
<i>Fe<sub>2</sub> Cl<sub>6</sub>.</i>					
5 gr. sur 105 gr.	$\frac{325}{325} \times 5 \text{ gr.} = 5 \text{ gr.}$	1.0235	4.87 gr.	0.583 ± 0.008	368
7.5 " " 107.5 "	7.5 " 7.5 "	344	7.22 "	.415 .003	
10 " " 110 "	10 " 10 "	462	9.51 "	.296 .006	

Si, pour faciliter une comparaison, nous arrangeons les valeurs de  $k$  de la manière suivante:

	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>2 Fe 3 SO<sub>4</sub></i>	<i>Pb N<sub>2</sub> O<sub>6</sub></i>
<i>SO<sub>4</sub></i>	159	152	167	100	136	
<i>N<sub>2</sub> O<sub>6</sub></i>	354	345	324	202		212
<i>Cl<sub>2</sub></i>	425	452	368	295		

il paraît que la règle,

*le pouvoir conducteur des solutions de chlorures surpasse celui des solutions d'azotates, qui lui-même surpasse celui des sulfates,*

que dans une étude antérieure <sup>1)</sup> nous croyions pouvoir déduire de recherches, institutées dans un autre but, est *trop générale*. Ce sont les solutions de chlorure de nickel qui seules y font exception, parceque leur valeur de  $k$  est inférieure à celles des solutions des azotates de cuivre, de zinc et de fer; comme l'on voit, les solutions des sels de nickel se distinguent en général par leur grande résistance au passage du courant.

L'examen actuel, spécialement institué dans le but de contrôler une règle, „trouvée” comme nous l'avons dit, „par un chemin détourné”, conduit, du moins pour les solutions examinées, à cette restriction:

**„des solutions de sels, qui ont une même composante electropositive”, le pouvoir conducteur des solutions de chlorures surpasse celui des solutions d'azotates, qui lui-même surpasse celui des solutions de sulfates.**

Nous espérons bientôt étendre ces recherches pour voir, si cette règle vaut encore pour les solutions d'une autre constitution que celle des sels jusqu'ici examinés.

Comme l'on voit, j'ai déterminé les valeurs de  $1/k$  pour trois concentrations différentes; en ayant égard au but que je m'étais proposé en commençant cette étude cela n'aurait pas été nécessaire. Mais j'étais désireux de savoir de quelle manière les pouvoirs conducteurs de solutions de concentration différente se rapportent entre eux; et ce sont les valeurs de  $1/k$  qui nous apprennent ce rapport.

Tandisqu'en général le rapport des poids du sel anhydre en solution ne diffère que peu de 1:1.5:2, il paraît que celui des pouvoirs conducteurs est toujours inférieur à ce rapport.

En effet nous trouvions:

$Cu SO_4 \dots$	1 : 1.31 : 1.76	$Cu N_2 O_6 \dots$	1 : 1.37 : 1.78	$Cu Cl_2$	1 : — : 1.60
$Zn SO_4 \dots$	1 : 1.31 : 1.80	$Zn N_2 O_6 \dots$	1 : 1.34 : 1.89	$Zn Cl_2$	1 : — : 1.64
$Fe SO_4 \dots$	1 : 1.36 : 1.93	$Pb N_2 O_6 \dots$	1 : 1.30 : 1.75	$Ni Cl_2$	1 : 1.38 : 1.80
$2 Fe 3 SO_4 \dots$	1 : 1.33 : 1.90	$2 Fe 3 (N_2 O_6)$	1 : 1.25 : 1.70	$Fe_2 Cl_6$	1 : 1.40 : 1.97
$Ni SO_4 \dots$	1 : 1.26 : 1.71	$Ni N_2 O_6 \dots$	1 : 1.35 : 1.90.		

L'on voit que le rapport des pouvoies conducteurs est, en

<sup>1)</sup> *Archives du Musée Teyler*, S. II, Vol. X, p. 453.

moyenne, comme 1:3.3:1.8; les chlorides de cuivre et de zinc seuls, qui à leur grand pouvoir absolu joignent un petit pouvoir relatif, font exception sur cette règle.

Entre les sels que j'ai examinés il n'y a qu'un petit nombre, dont les solutions de concentration relative égale à celle des nôtres ont fait le sujet d'une publication.

Il n'y a que celle de M. F. KOHLRAUSCH

pour le $CuSO_4$ . . . 5 % . . .	177	10 % . . .	300; rapport: 1 : 1.7
et le $ZnSO_4$ . . .	179	301	" 1 : 1.7;

de M. FREUND

pour le $CuSO_4$ . . . 3 % . . .	71	6 % . . .	126; rapport: 1 : 1.6
et le $ZnSO_4$ . . . 5 % . . .	116	10 % . . .	183 " 1 : 1.6;

de M. LONG

pour le $CuN_2O_6$ . . . 5 % . . .	341	10 % . . .	595; rapport: 1 : 1.7
et le $ZnCl_2$ . . .	452	630	" 1 : 1.5.

Elles se comportent assez bien avec les résultats par nous obtenus, aussi bien en général qu'en ayant égard à la petite valeur du rapport des deux solutions de chlorure de zinc.

Que l'accroissement de  $k$  n'est pas proportionnel à celui de la concentration des solutions salines, nous conduit à une considération, qui peut nous éclaircir de plus près sur le caractère de la charge de contact entre ces solutions et une paroi poreuse.

Pourtant, dans le cours de ces recherches nous avons démontré à plusieurs reprises <sup>1)</sup> que, du moins quant aux solutions examinées, les poids  $T$ , qui dans un temps donné sont transportés par un courant donné, sont les réciproques de la concentration des solutions transportées.

Si donc à présent il paraît, que dans  $\Delta V = \frac{Id}{km^2}$  la valeur de  $k$  n'est pas proportionnelle à la concentration, il ensuit que dans l'équation <sup>2)</sup>

$$E\Delta V = T \frac{S}{Q},$$

dans laquelle  $\frac{S}{Q}$  reste constant, la charge  $E$  varie avec la concentration d'une solution saline.

Nous espérons qu'il nous sera donné d'examiner encore ce point aussi.

HAARLEM, Mai 1907.

<sup>1)</sup> *Archives du musée Teyler*, S. II, V. VIII, pp. 217—233, pp. 372—392, pp. 503—515; V. IX, pp. 118—130, pp. 232—247, pp. 581—604.

<sup>2)</sup> *Ibid.* S. II, V. X, p. 92.

## Appendice

## I.

## Examen des vases.

Hauteur de l'eau distillée dans toutes les vases : 142 mM.

	VASE N <sup>o</sup> . 1.		VASE N <sup>o</sup> . 2.		VASE N <sup>o</sup> . 3.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	68	78 mM.	67.5	76.5 mM.	68	78.0 mM.
" à mi-hauteur...	68	77 "	68.0	75.0 "	68	76.5 "
" au fond .....	67	76 "	67.0	74.0 "	67	75.5 "
	$\frac{203}{3}$	$\frac{231}{3}$ "	$\frac{202.5}{3}$	$\frac{225.5}{3}$ "	$\frac{203}{3}$	$\frac{230}{3}$ "
	67.7	77.0 mM.	67.5	75.2 mM.	67.7	76.7 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2}(77.0 - 67.7) = 4.65 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(75.2 - 67.5) = 3.85 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.7 - 67.7) = 4.5 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.85 = 2143 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.75 = 2137 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.85 = 2143 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 20.66 \text{ gr.}$		$Q = 23.50 \text{ gr.}$		$Q = 9.28 \text{ gr.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.476 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.445 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.374 \text{ mM.}$	
	VASE N <sup>o</sup> . 4.		VASE N <sup>o</sup> . 5.		VASE N <sup>o</sup> . 6.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	68.5	77 mM.	69	77.5 mM.	69.5	77.5 mM.
" à mi-hauteur...	67.0	75 "	68	76.0 "	68.0	76.0 "
" au fond .....	66.0	74 "	67	74.5 "	67.0	75.0 "
	$\frac{201.5}{3}$	$\frac{226}{3}$ "	$\frac{204}{3}$	$\frac{228}{3}$ "	$\frac{204.5}{3}$	$\frac{228.5}{3}$ "
	67.2	75.3 mM.	68	76	68.2	76.2 mM.
Épaisseur moyenne....	$d = \frac{1}{2}(75.3 - 67.2) = 4.05 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76 - 68) = 4 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.2 - 68.2) = 4 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.6 = 2127 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34 = 2153 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.1 = 2159 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 22.31 \text{ gr.}$		$Q = 31.5 \text{ gr.}$		$Q = 26.325 \text{ gr.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.453 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.490 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.473 \text{ mM.}$	
	VASE N <sup>o</sup> . 7.		VASE N <sup>o</sup> . 8.		VASE N <sup>o</sup> . 9.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	69.0	77.0 mM.	69.0	78.0 mM.	69.0	77.0 mM.
" à mi-hauteur...	67.5	75.5 "	68.0	77.0 "	67.5	77.0 "
" au fond .....	67.0	75.0 "	67.5	75.5 "	67.0	75.5 "
	$\frac{203.5}{3}$	$\frac{227.5}{3}$ "	$\frac{204.5}{3}$	$\frac{230.5}{3}$ "	$\frac{203.5}{3}$	$\frac{229.5}{3}$ "
	67.8	75.8 mM.	68.2	76.8 mM.	67.8	76.5 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2}(75.8 - 67.8) = 4 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.8 - 68.2) = 4.3 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.5 - 67.8) = 4.35 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.9 = 2146 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.1 = 2159 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.9 = 2146 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 17.475 \text{ gr.}$		$Q = 18.3 \text{ gr.}$		$Q = 21.075 \text{ gr.}$	
Porosité relative .....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.424 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.436 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.452 \text{ mM.}$	

	VASE N° 10.		VASE N° 11.		VASE N° 12.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	69.0	77.0 mM.	69.0	77.0 mM.	69.5	79.0 mM.
" à mi-hauteur...	67.5	75.5 "	67.5	76.5 "	68.0	77.0 "
" au fond.....	66.5	75.0 "	67.0	76.0 "	67.5	75.5 "
	203.0	227.5 "	203.5	229.5 "	205.0	231.5 "
	3	3	3	3	3	3
	67.7	75.8 mM.	67.8	76.5 mM.	68.3	77.2 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2}(75.8 - 67.7) = 4.05 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.5 - 67.8) = 4.35 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(77.2 - 68.3) = 4.45 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.85 = 2143 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.9 = 2146 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.15 = 2162 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 19.4 \text{ gr.}$		$Q = 13.5 \text{ gr.}$		$Q = 25.8 \text{ gr.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.438 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.412 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.480 \text{ mM.}$	

	VASE N° 13.		VASE N° 14.		VASE N° 15.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	68	78.5 mM.	68.5	78 mM.	69.5	77.5 mM.
" à mi-hauteur...	67	75.5 "	67.0	77 "	68.0	76.0 "
" au fond.....	66	75.0 "	66.5	76 "	67.5	75.5 "
	201	229 "	202	231 "	205	229 "
	3	3	3	3	3	3
	67	76.3 mM.	67.3	77 mM.	68.3	76.3 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2}(76.3 - 67) = 4.65 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(77 - 67.3) = 4.85 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.3 - 68.3) = 4 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.5 = 2121 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.65 = 2130 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.15 = 2162 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 28.9 \text{ gr.}$		$Q = 31.07 \text{ gr.}$		$Q = 28.05 \text{ gr.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.502 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.513 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.480 \text{ mM.}$	

	VASE N° 16.		VASE N° 17.		VASE N° 18.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	69.00	77.5 mM.	69.25	77.0 mM.	69.00	78.5 mM.
" à mi-hauteur...	67.25	75.5 "	67.00	76.0 "	67.25	77.5 "
" au fond.....	67.00	75.0 "	66.50	75.0 "	66.50	76.0 "
	203.25	228 "	202.75	228 "	202.75	232 "
	3	3	3	3	3	3
	67.75	76 mM.	67.58	76 mM.	67.58	77.3 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2}(76 - 67.75) = 4.125 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76 - 67.58) = 4.21 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(77.3 - 67.58) = 4.86 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.875 = 2145 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.79 = 2140 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.79 = 2140 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 19.72 \text{ gr.}$		$Q = 14.55 \text{ gr.}$		$Q = 23.75 \text{ gr.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.442 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.410 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.480 \text{ mM.}$	

	VASE N° 19.		VASE N° 20.		VASE N° 21.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau	68.5	77.00 mM.	68.50	77.25 mM.	69.375	77.000 mM.
" à mi-hauteur..	67.5	76.50 "	66.50	75.25 "	68.000	76.000 "
" au fond.....	66.0	74.75 "	66.25	75.50 "	67.750	75.375 "
	202.0	228.25 "	201.25	228.00 "	205.125	228.375 "
	3	3	3	3	3	3
	67.66	76.08 mM.	67.08	76.00 mM.	68.375	76.125 mM.

Epaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2}(76.08 - 67.66) = 4.21 \text{ mM.}$	$d = \frac{1}{2}(76.0 - 67.08) = 4.46 \text{ mM.}$	$d = \frac{1}{2}(76.125 - 68.375) = 3.875 \text{ mM.}$
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.71 = 2134 \text{ gr.}$	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.54 = 2124 \text{ gr.}$	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.19 = 2165 \text{ gr.}$
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 18.71 \text{ gr.}$	$Q = 16.4 \text{ gr.}$	$Q = 16.20 \text{ gr.}$
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.436 \text{ mM.}$	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.430 \text{ mM.}$	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.413 \text{ mM.}$

	VASE N <sup>o</sup> . 22.		VASE N <sup>o</sup> . 23.		VASE N <sup>o</sup> . 24.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau	70.5	78.75 mM.	71.75	79.00 mM.	69.0	78.00 "
" à mi-hauteur..	67.5	77.00 "	68.00	77.00 "	67.5	77.50 "
" au fond.....	65.0	76.00 "	66.00	76.00 "	66.0	76.75 "
	$\frac{203.0}{3}$	$\frac{231.75}{3}$ "	$\frac{205.75}{3}$	$\frac{232.0}{3}$ "	$\frac{202.5}{3}$	$\frac{232.25}{3}$ "
	67.7	77.25 mM.	68.58	77.33 mM.	67.5	77.42 mM.
Epaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2}(77.25 - 67.7) = 4.77 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(77.33 - 68.58) = 4.375 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(77.42 - 67.5) = 4.96 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.85 = 2143 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.29 = 2181 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.75 = 2137 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 18.55 \text{ gr.}$		$Q = 18.7 \text{ gr.}$		$Q = 25.725 \text{ gr.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.450 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.440 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.484 \text{ mM.}$	

	VASE N <sup>o</sup> . 25.		VASE N <sup>o</sup> . 26.		VASE N <sup>o</sup> . 27.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau	69	77.25 mM.	69.5	78.0 mM.	69.0	77.0 mM.
" à mi-hauteur..	68	76.25 "	67.5	75.0 "	67.0	76.0 "
" au fond.....	67	76.00 "	67.0	75.0 "	66.0	76.0 "
	$\frac{204.0}{3}$	$\frac{229.50}{3}$ "	$\frac{204.0}{3}$	$\frac{228.0}{3}$ "	$\frac{202.0}{3}$	$\frac{229.0}{3}$ "
	68.0	76.50 mM.	68.0	76.0 mM.	67.33	76.33 mM.
Epaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2}(76.50 - 68.0) = 4.25 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.0 - 68) = 4.0 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.33 - 67.33) = 4.5 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.0 = 2153 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.0 = 2153 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.66 = 2131 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 19.07 \text{ gr.}$		$Q = 16.7 \text{ gr.}$		$Q = 16.865 \text{ gr.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.444 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.426 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.431 \text{ mM.}$	

	Vase N <sup>o</sup> . 28.		Vase N <sup>o</sup> . 29.		Vase N <sup>o</sup> . 30.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau	68.00	77 mM.	69.00	77 mM.	69.00	77.00 mM.
" à mi-hauteur..	65.50	76 "	68.00	77 "	67.00	75.50 "
" au fond.....	65.50	76 "	66.75	75 "	66.50	75.75 "
	$\frac{199.00}{3}$	$\frac{229}{3}$ "	$\frac{203.75}{3}$	$\frac{229}{3}$ "	$\frac{202.50}{3}$	$\frac{228.25}{3}$ "
	66.33	76.33 mM.	67.92	76.33 mM.	67.50	76.08 mM.
Epaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2}(76.33 - 66.33) = 5 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.33 - 67.92) = 4.2 \text{ mM.}$		$d = \frac{1}{2}(76.08 - 67.50) = 4.29 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.165 = 2100 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.96 = 2150 \text{ gr.}$		$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.75 = 2137 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 30.5 \text{ gr.}$		$Q = 29.17 \text{ gr.}$		$Q = 30.55 \text{ gr.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.520 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.490 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.500 \text{ mM.}$	

	Vase N <sup>o</sup> . 31.		Vase N <sup>o</sup> . 32.		Vase N <sup>o</sup> . 33.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau	69.00	79.00 mM.	69.50	79.25 mM.	69.375	77.75 mM.
" à mi-hauteur..	67.00	77.75 "	67.25	77.50 "	67.500	77.25 "
" au fond.....	66.50	75.75 "	67.00	76.50 "	67.125	76.00 "
	202.50	232.50 "	203.75	233.25 "	204.00	231.00 "
	3	3	3	3	3	3
	67.50	77.50 mM.	67.92	77.75 mM.	68.00	77.00 mM.
Épaisseur moyenne .....	$d = \frac{1}{2}(77.50 - 67.50) = 5.0 \text{ mM.}$					
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.75 = 2137 \text{ gr.}$					
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 18.90 \text{ gr.}$					
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.503 \text{ mM.}$					
	Vase N <sup>o</sup> . 34.		Vase N <sup>o</sup> . 35.		Vase N <sup>o</sup> . 36.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau	69.00	78.25 mM.	69.25	77.50 mM.	68.50	77.375 mM.
" à mi-hauteur..	68.00	77.00 "	67.00	77.00 "	67.00	75.750 "
" au fond.....	67.75	76.50 "	67.00	76.00 "	67.00	75.500 "
	204.75	231.75 "	203.25	230.50 "	202.50	228.625 "
	3	3	3	3	3	3
	68.25	77.25 mM.	67.75	76.83 mM.	67.50	76.20 mM.
Épaisseur moyenne .....	$d = \frac{1}{2}(77.25 - 68.25) = 4.5 \text{ mM.}$					
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.125 = 2110 \text{ gr.}$					
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 19.15 \text{ gr.}$					
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.450 \text{ mM.}$					
	Vase N <sup>o</sup> . 37.		Vase N <sup>o</sup> . 38.		Vase N <sup>o</sup> . 39.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau	71.00	78.00 mM.	72	78.50 mM.	69.00	77 mM.
" à mi-hauteur..	68.00	76.00 "	69	76.50 "	68.00	77 "
" au fond.....	67.25	75.50 "	67	75.25 "	66.75	75 "
	206.25	229.50 "	208	230.25 "	203.75	229 "
	3	3	3	3	3	3
	68.75	76.50 mM.	69.33	76.75 mM.	67.92	76.33 mM.
Épaisseur moyenne .....	$d = \frac{1}{2}(76.50 - 68.75) = 3.875 \text{ mM.}$					
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 34.375 = 2176 \text{ gr.}$					
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 9.56 \text{ gr.}$					
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.360 \text{ mM.}$					
	Vase N <sup>o</sup> . 40.		Vase N <sup>o</sup> . 41.		Vase N <sup>o</sup> . 42.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau	69.0	77.50 mM.	69	77.5 mM.	69.50	77.5 mM.
" à mi-hauteur..	67.0	77.00 "	68	76.0 "	68.50	76.0 "
" au fond.....	66.75	76.00 "	67	74.5 "	67.25	75.0 "
	202.75	230.50 "	204	228 "	205.25	228.5 "
	3	3	3	3	3	3
	67.58	76.83 mM.	68	76 mM.	68.4	76.2 mM.
Épaisseur moyenne .....	$d = \frac{1}{2}(76.83 - 67.58) = 4.6 \text{ mM.}$					
Pression latérale.....	$S = \pi \cdot 142^2 \cdot 33.79 = 2139 \text{ gr.}$					
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 18.975 \text{ gr.}$					
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.452 \text{ mM.}$					

## II.

Détermination de  $\mathcal{AV}$ . $d$ ,... épaisseur moyenne. $m$ ,... porosité relative. $\alpha$ ,... indic. du multiplicateur.

5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 1.	VASE N°. 2.	VASE N°. 3.
$d = 4.65 \text{ mM.}$	$d = 3.85 \text{ mM.}$	$d = 4.5 \text{ mM.}$
$m = 0.476 \text{ „}$	$m = 0.445 \text{ „}$	$m = 0.374 \text{ „}$
$\alpha \dots 37^\circ.5 \dots 0.00298 \text{ A.}$	$\alpha \dots 36^\circ.5 \dots 0.00287 \text{ A.}$	$\alpha \dots 45^\circ \dots 0.00426 \text{ A.}$
Résistance introduite: 500 Ohm.		
$0.00298 \times 500 = 1.490 \text{ V.}$	$0.00287 \times 500 = 1.435 \text{ V.}$	$0.00426 \times 500 = 2.130 \text{ V.}$
Réduction à $d = 4 \text{ mM.}$ , $m = 0.400 \text{ mM.}$		
$1.490 \times \frac{4}{4.65} \times \left(\frac{476}{400}\right)^2 = \dots$ $1.435 \times \frac{4}{3.85} \times \left(\frac{445}{400}\right)^2 = 2.130 \times \frac{4}{4.5} \times \left(\frac{374}{400}\right)^2 = \dots$ $\dots = 1.490 \times 1.22 = 1.815 \text{ Volt.}$		

$$\begin{array}{r}
 1.815 - 0.008 \dots \quad f^2 \quad 0.000064 \\
 .827 + \quad 4 \quad 16 \\
 .828 + \quad 5 \quad 25 \\
 \hline
 3 \frac{5.470}{\quad} \quad \Sigma f^2 = 0.000105 \\
 \mathcal{AV} = 1.823 \text{ Volt.} \quad 3.2 \frac{\quad}{\quad} \quad 0.000018 \\
 \hline
 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.003 \text{ V.}
 \end{array}$$

7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

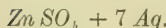
$\alpha \dots 31^\circ.175 \dots 0.00228 \text{ A.}$	$\alpha \dots 30^\circ.4 \dots 0.00220 \text{ A.}$	$\alpha \dots 41^\circ \dots 0.00349 \text{ A.}$
$0.00228 \times 500 = 1.140 \text{ V.}$	$0.00220 \times 500 = 1.100 \text{ V.}$	$0.00349 \times 500 = 1.745 \text{ V.}$
$1.140 \times 1.22 = 1.391 \text{ Volt.}$	$1.100 \times 1.27 = 1.397 \text{ Volt.}$	$1.745 \times 0.86 = 1.396 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 1.391 - 0.004 \dots \quad f^2 \quad 0.000016 \\
 .397 + \quad 2 \quad 4 \\
 .396 + \quad 1 \quad 1 \\
 \hline
 3 \frac{4.184}{\quad} \quad \Sigma f^2 = 0.000021 \\
 \mathcal{AV} = 1.395 \text{ Volt.} \quad 3.2 \frac{\quad}{\quad} \quad 0.0000035 \\
 \hline
 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.001 \text{ V.}
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

$\alpha \dots 25^\circ.5 \dots 0.00174 \text{ A.}$	$\alpha \dots 24^\circ.3 \dots 0.00163 \text{ A.}$	$\alpha \dots 32^\circ \text{S.} \dots 0.00245 \text{ A.}$
$0.00174 \times 500 = 0.870 \text{ V.}$	$0.00163 \times 500 = 0.815 \text{ V.}$	$0.00245 \times 500 = 1.225 \text{ V.}$
$0.870 \times 1.22 = 1.044 \text{ Volt.}$	$0.815 \times 1.27 = 1.011 \text{ Volt.}$	$1.225 \times 0.86 = 1.054 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{rcl}
 & & f^2 \\
 1.044 + 0.008 \dots & & 0.000064 \\
 .011 - 25 & & 625 \\
 .054 + 18 & & 324 \\
 \hline
 3 \frac{3.109}{\dots} & & 3.2 \frac{\Sigma f^2 = 0.001013}{\dots} \\
 AV = 1.036 \text{ Volt.} & & 0.000170 \\
 0.6745 \text{ V} \swarrow \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.009 \text{ V.}
 \end{array}$$



5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

<p>VASE N°. 4.  <math>d = 4.05 \text{ mM.}</math>  <math>m = 0.453 \text{ "}</math>  <math>\alpha \dots 40^\circ \dots 0.00333 \text{ A.}</math></p>	<p>VASE N°. 5.  <math>d = 4.00 \text{ mM.}</math>  <math>m = 0.490 \text{ "}</math>  <math>\alpha \dots 35^\circ 2' \dots 0.00272 \text{ A.}</math></p>	<p>VASE N°. 6.  <math>d = 4.00 \text{ mM.}</math>  <math>m = 0.473 \text{ "}</math>  <math>\alpha \dots 40^\circ \dots 0.00333 \text{ A.}</math></p>
--	---	--

Résistance introduite: 500 Ohm.

$0.00333 \times 500 = 1.665 \text{ V.}$        $0.00272 \times 500 = 1.360 \text{ V.}$        $0.00333 \times 500 = 1.665 \text{ V.}$

Réduction à  $d = 4 \text{ mM.}$ ,  $m = 0.400 \text{ mM.}$

$$1.665 \times \frac{4}{4.05} \times \left(\frac{453}{400}\right)^2 = 1.360 \times \frac{4}{4} \times \left(\frac{490}{400}\right)^2 = 1.665 \times \frac{4}{4} \times \left(\frac{473}{400}\right)^2 = \dots$$

$$\dots = 1.665 \times 1.36 = 2.274 \text{ Volt.} = 1.360 \times 1.5 = 2.040 \text{ Volt.} = 1.665 \times 1.4 = 2.331 \text{ Volt.}$$

$$\begin{array}{rcl}
 & & f^2 \\
 2.274 - 0.040 \dots & & 0.001600 \\
 .343 + 29 & & 841 \\
 .324 + 10 & & 100 \\
 \hline
 3 \frac{6.941}{\dots} & & 3.2 \frac{\Sigma f^2 = 0.002541}{\dots} \\
 AV = 2.314 \text{ Volt.} & & 0.004235 \\
 0.6745 \text{ V} \swarrow \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.014 \text{ V.}
 \end{array}$$

7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

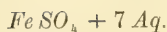
<p><math>\alpha \dots 31^\circ 3' \dots 0.00256 \text{ A.}</math>  <math>0.00256 \times 500 = 1.280 \text{ V.}</math>  <math>1.280 \times 1.36 = 1.690 \text{ Volt.}</math></p>	<p><math>\alpha \dots 30^\circ 5' \dots 0.00221 \text{ A.}</math>  <math>0.00221 \times 500 = 1.105 \text{ V.}</math>  <math>1.105 \times 1.5 = 1.660 \text{ Volt.}</math></p>	<p><math>\alpha \dots 31^\circ 5' \dots 0.00231 \text{ A.}</math>  <math>0.00231 \times 500 = 1.155 \text{ V.}</math>  <math>1.155 \times 1.4 = 1.620 \text{ Volt.}</math></p>
---	--	--

$$\begin{array}{rcl}
 & & f^2 \\
 1.690 + 0.033 \dots & & 0.001089 \\
 .660 + 3 & & 9 \\
 .620 - 37 & & 1369 \\
 \hline
 3 \frac{4.970}{\dots} & & 3.2 \frac{\Sigma f^2 = 0.002467}{\dots} \\
 AV = 1.657 \text{ Volt.} & & 0.000411 \\
 0.6745 \text{ V} \swarrow \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.014 \text{ V.}
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

<p><math>\alpha \dots 26^\circ 5' \dots 0.00184 \text{ A.}</math>  <math>0.00184 \times 500 = 0.920 \text{ V.}</math>  <math>0.920 \times 1.36 = 1.249 \text{ Volt.}</math></p>	<p><math>\alpha \dots 25^\circ 7' \dots 0.00176 \text{ A.}</math>  <math>0.00176 \times 500 = 0.880 \text{ V.}</math>  <math>0.880 \times 1.5 = 1.320 \text{ Volt.}</math></p>	<p><math>\alpha \dots 26^\circ 7' \dots 0.00185 \text{ A.}</math>  <math>0.00185 \times 500 = 0.925 \text{ V.}</math>  <math>0.925 \times 1.4 = 1.297 \text{ Volt.}</math></p>
---	--	--

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 1.249 - 0.010 \dots \quad 0.001600 \\
 .320 + \quad 31 \dots \quad 961 \\
 .297 + \quad 8 \dots \quad 64 \\
 \hline
 3.866 \quad \Sigma f^2 = 0.002625 \\
 3 \quad \hline \quad 3.2 \\
 AV = 1.289 \text{ Volt.} \quad 0.0004375 \\
 0.6745 \text{ V} \swarrow \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.014 \text{ V.}
 \end{array}$$



5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 7.	VASE N°. 8.	VASE N°. 9.
$d = 4.15 \text{ mM.}$	$d = 4.30 \text{ mM.}$	$d = 4.35 \text{ mM.}$
$m = 0.430 \text{ "}$	$m = 0.436 \text{ "}$	$m = 0.452 \text{ "}$
$\alpha \dots 45^\circ \dots 0.00426 \text{ A.}$	$\alpha \dots 44^\circ.5 \dots 0.00416 \text{ A.}$	$\alpha \dots 42^\circ.5 \dots 0.00376 \text{ A.}$

Résistance introduite: 500 Ohm.

$$0.00426 \times 500 = 2.130 \text{ V.} \quad 0.00416 \times 500 = 2.080 \text{ V.} \quad 0.00376 \times 500 = 1.880 \text{ V.}$$

Réduction à  $d = 4.00 \text{ mM.}$ ,  $m = 0.400 \text{ mM.}$

$$2.130 \times \frac{4}{4.15} \times \left( \frac{430}{400} \right)^2 = 2.080 \times \frac{4}{4.30} \times \left( \frac{436}{400} \right)^2 = 1.880 \times \frac{4}{4.35} \times \left( \frac{452}{400} \right)^2.$$

$$\therefore = 2.130 \times 1.11 = 2.364 \text{ Volt.} = 2.080 \times 1.1 = 2.288 \text{ Volt.} = 1.880 \times 1.18 = 2.218 \text{ Volt.}$$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 2.364 + 0.074 \dots \quad 0.005476 \\
 .288 - \quad 2 \dots \quad 4 \\
 .218 - \quad 72 \dots \quad 5184 \\
 \hline
 6.870 \quad \Sigma f^2 = 0.010664 \\
 3 \quad \hline \quad 3.2 \\
 AV = 2.290 \text{ Volt.} \quad 0.001777 \\
 0.6745 \text{ V} \swarrow \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.028 \text{ V.}
 \end{array}$$

75 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

$\alpha \dots 38^\circ.5 \dots 0.00311 \text{ A.}$	$\alpha \dots 37^\circ.6 \dots 0.00297 \text{ A.}$	$\alpha \dots 36^\circ.5 \dots 0.00287 \text{ A.}$
$0.00311 \times 500 = 1.555 \text{ V.}$	$0.00297 \times 500 = 1.485 \text{ V.}$	$0.00287 \times 500 = 1.435 \text{ V.}$
$1.555 \times 1.11 = 1.726 \text{ Volt.}$	$1.485 \times 1.1 = 1.648 \text{ Volt.}$	$1.435 \times 1.18 = 1.694 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 1.726 + 0.037 \dots \quad 0.001369 \\
 .648 - \quad 41 \dots \quad 1681 \\
 .694 + \quad 5 \dots \quad 25 \\
 \hline
 5.068 \quad \Sigma f^2 = 0.003075 \\
 3 \quad \hline \quad 3.2 \\
 AV = 1.689 \text{ Volt.} \quad 0.00050 \\
 0.6745 \text{ V} \swarrow \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.015 \text{ V.}
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

$\alpha \dots 30^\circ \dots 0.00215 \text{ A.}$	$\alpha \dots 29^\circ 5' \dots 0.00211 \text{ A.}$	$\alpha \dots 29^\circ \dots 0.00206 \text{ A.}$
$0.00215 \times 500 = 1.075 \text{ V.}$	$0.00211 \times 500 = 1.055 \text{ V.}$	$0.00206 \times 500 = 1.030 \text{ V.}$
$1.075 \times 1.11 = 1.193 \text{ Volt.}$	$1.055 \times 1.1 = 1.161 \text{ Volt.}$	$1.030 \times 1.18 = 1.215 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{rcl}
 & f^2 & \\
 1.193 + 0.003 \dots & 0.000009 & \\
 .161 - 29 \dots & 841 & \\
 .215 + 25 \dots & 625 & \\
 \hline
 3 \frac{3.569}{\dots} & 3.2 \frac{\Sigma f^2 = 0.001475}{\dots} & \\
 \Delta V = 1.190 \text{ Volt.} & 0.000246 & \\
 0.6745 \text{ V} \setminus \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.011 \text{ V.} & &
 \end{array}$$

 $2 \text{ Fe } 3 \text{ SO}_4 + 9 \text{ Aq.}$ 

5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 10.	VASE N°. 11.	VASE N°. 12.
$d = 4.05 \text{ mM.}$	$d = 4.35 \text{ mM.}$	$d = 4.45 \text{ mM.}$
$m = 0.438 \text{ „}$	$m = 0.412 \text{ „}$	$m = 0.480 \text{ „}$
$\alpha \dots 39^\circ 25' \dots 0.00322 \text{ A.}$	$\alpha \dots 44^\circ 5' \dots 0.00416 \text{ A.}$	$\alpha \dots 38^\circ \dots 0.00304 \text{ A.}$

Résistance introduite: 500 Ohm.

$$0.00322 \times 500 = 1.610 \text{ V.} \quad 0.00416 \times 500 = 2.080 \text{ V.} \quad 0.00304 \times 500 = 1.520 \text{ V.}$$

 Réduction à  $d = 4 \text{ mM.}$ ,  $m = 0.400 \text{ mM.}$ 

$$\begin{aligned}
 1.610 \times \frac{4}{4.15} \times \left( \frac{438}{400} \right)^2 &= 2.080 \times \frac{4}{4.35} \times \left( \frac{412}{400} \right)^2 = 1.520 \times \frac{4}{4.45} \times \left( \frac{480}{400} \right)^2 = \dots \\
 \dots &= 1.610 \times 1.18 = 1.900 \text{ Volt.} = 2.080 \times 0.975 = 2.050 \text{ Volt.} = 1.520 \times 1.3 = 1.976 \text{ Volt.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{rcl}
 & f^2 & \\
 1.900 - 0.065 \dots & 0.004225 & \\
 2.050 + 55 \dots & 3025 & \\
 1.976 + 11 \dots & 121 & \\
 \hline
 3 \frac{5.896}{\dots} & 3.2 \frac{\Sigma f^2 = 0.007371}{\dots} & \\
 \Delta V = 1.965 \text{ Volt.} & 0.001228 & \\
 0.6745 \text{ V} \setminus \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.022 \text{ V.} & &
 \end{array}$$

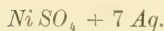
7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 10.	VASE N°. 11.	VASE N°. 12.
$\alpha \dots 34^\circ \dots 0.00259 \text{ A.}$	$\alpha \dots 38^\circ \dots 0.00304 \text{ A.}$	$\alpha \dots 30^\circ 3' \dots 0.00219 \text{ A.}$
$0.00259 \times 500 = 1.295 \text{ V.}$	$0.00304 \times 500 = 1.520 \text{ V.}$	$0.00219 \times 500 = 1.095 \text{ V.}$
$1.295 \times 1.18 = 1.528 \text{ Volt.}$	$1.520 \times 0.975 = 1.482 \text{ Volt.}$	$1.095 \times 1.3 = 1.424 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{rcl}
 & f^2 & \\
 1.528 + 0.050 \dots & 0.002500 & \\
 .482 + 4 \dots & 16 & \\
 .424 - 54 \dots & 2916 & \\
 \hline
 3 \frac{4.434}{\dots} & 3.2 \frac{\Sigma f^2 = 0.005432}{\dots} & \\
 \Delta V = 1.478 \text{ Volt.} & 0.000905 & \\
 0.6745 \text{ V} \setminus \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.020 \text{ V.} & &
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 10.	VASE N°. 11.	VASE N°. 12.
$\alpha \dots 24^{\circ}75 \dots 0.00167 \text{ A.}$	$\alpha \dots 31^{\circ} \dots 0.00226 \text{ A.}$	$\alpha \dots 23^{\circ}5 \dots 0.00157 \text{ A.}$
$0.00167 \times 500 = 0.835 \text{ V.}$	$0.00226 \times 500 = 1.130 \text{ V.}$	$0.00157 \times 500 = 0.785 \text{ V.}$
$0.835 \times 1.18 = 0.985 \text{ Volt.}$	$1.130 \times 0.975 = 1.102 \text{ Volt.}$	$0.785 \times 1.3 = 1.021 \text{ Volt.}$
	$f^2$	
	$0.985 - 0.051 \dots$	$0.002601$
	$1.102 + 66 \dots$	$4356$
	$.021 - 15 \dots$	$225$
	$3.108$	$\sum f^2 = 0.007182$
$3 \text{ ---}$	$3.2 \text{ ---}$	$0.0012$
$\Delta V = 1.036 \text{ Volt.}$		
	$0.6745 \text{ V} \setminus \frac{\sum f^2}{3.2} = \pm 0.023 \text{ V.}$	



5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

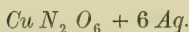
VASE N°. 13.	VASE N°. 14.	VASE N°. 15.
$d = 4.65 \text{ mM.}$	$d = 4.85 \text{ mM.}$	$d = 4.00 \text{ mM.}$
$m = 0.502 \text{ „}$	$m = 0.513 \text{ „}$	$m = 0.480 \text{ „}$
$\alpha \dots 41^{\circ}5 \dots 0.00357 \text{ A.}$	$\alpha \dots 41^{\circ}25 \dots 0.00353 \text{ A.}$	$\alpha \dots 39^{\circ}5 \dots 0.00326 \text{ A.}$
Résistance introduite: 700 Ohm.		
$0.00357 \times 700 = 2.499 \text{ V.}$	$0.00353 \times 700 = 2.471 \text{ V.}$	$0.00326 \times 700 = 2.282 \text{ V.}$
Réduction à $d = 4 \text{ mM.}$ , $m = 0.400 \text{ mM.}$		
$2.499 \times \frac{4}{4.65} \times \left(\frac{502}{400}\right)^2 = 2.471 \times \frac{4}{4.85} \times \left(\frac{513}{400}\right)^2 = 2.282 \times \frac{4}{4} \times \left(\frac{480}{400}\right)^2 = \dots$		
$\dots = 2.499 \times 1.35 = 3.374 \text{ Volt.}$	$= 2.471 \times 1.36 = 3.359 \text{ Volt.}$	$= 2.282 \times 1.44 = 3.286 \text{ Volt.}$
	$f^2$	
	$3.374 + 0.034 \dots$	$0.001156$
	$.359 + 19 \dots$	$361$
	$.286 - 54 \dots$	$2916$
	$10.019$	$\sum f^2 = 0.004433$
$3 \text{ ---}$	$3.2 \text{ ---}$	$0.000739$
$\Delta V = 3.340 \text{ Volt.}$		
	$0.6745 \text{ V} \setminus \frac{\sum f^2}{3.2} = \pm 0.018 \text{ V.}$	

7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 13.	VASE N°. 14.	VASE N°. 15.
$\alpha \dots 36^{\circ}3 \dots 0.00284 \text{ A.}$	$\alpha \dots 35^{\circ}6 \dots 0.00276 \text{ A.}$	$\alpha \dots 34^{\circ}5 \dots 0.00206 \text{ A.}$
$0.00284 \times 700 = 1.988 \text{ V.}$	$0.00276 \times 700 = 1.933 \text{ V.}$	$0.00206 \times 700 = 1.448 \text{ V.}$
$1.988 \times 1.35 = 2.693 \text{ Volt.}$	$1.933 \times 1.36 = 2.628 \text{ Volt.}$	$1.448 \times 1.44 = 2.085 \text{ Volt.}$
	$f^2$	
	$2.693 + 0.032 \dots$	$0.001024$
	$.28 - 33 \dots$	$1089$
	$.61 - 0 \dots$	$0$
	$7.982$	$\sum f^2 = 0.002113$
$3 \text{ ---}$	$3.2 \text{ ---}$	$0.000352$
$\Delta V = 2.661 \text{ Volt.}$		
	$0.6745 \text{ V} \setminus \frac{\sum f^2}{3.2} = \pm 0.013 \text{ V.}$	

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 13.	VASE N°. 14.	VASE N°. 15.
$\alpha \dots 29^\circ \dots 0.00206 \text{ A.}$	$\alpha \dots 28^\circ 5' \dots 0.00201 \text{ A.}$	$\alpha \dots 27^\circ 5' \dots 0.00192 \text{ A.}$
$0.00206 \times 700 = 1.442 \text{ V.}$	$0.00201 \times 700 = 1.427 \text{ V.}$	$0.00192 \times 700 = 1.344 \text{ V.}$
$1.442 \times 1.35 = 1.947 \text{ Volt.}$	$1.427 \times 1.36 = 1.968 \text{ Volt.}$	$1.344 \times 1.44 = 1.935 \text{ Volt.}$
	1.947 — 0.003...	0.000009
	.968 + 18...	324
	.935 — 15...	225
	5.850	$\Sigma f^2 = 0.000558$
3 —	3.2 —	0.000093
$\Delta V = 1.950 \text{ Volt.}$		
	$0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.007 \text{ V.}$	



5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 16.	VASE N°. 17.	VASE N°. 18.
$d = 4.125 \text{ mM.}$	$d = 4.21 \text{ mM.}$	$d = 4.86 \text{ mM.}$
$m = 0.442 \text{ „}$	$m = 0.410 \text{ „}$	$m = 0.485 \text{ „}$
$\alpha \dots 33^\circ \dots 0.00248 \text{ A.}$	$\alpha \dots 35^\circ \dots 0.00270 \text{ A.}$	$\alpha \dots 33^\circ \dots 0.00248 \text{ A.}$
Résistance introduite: 300 Ohm.		
$0.00248 \times 300 = 0.744 \text{ V.}$	$0.00270 \times 300 = 0.810 \text{ V.}$	$0.00248 \times 300 = 0.744 \text{ V.}$
Réduction à $d = 4. \text{ mM.}, m = 0.400 \text{ mM.}$		
$0.744 \times \frac{4}{4.125} \times \left(\frac{442}{400}\right)^2$	$0.810 \times \frac{4}{4.21} \times \left(\frac{410}{400}\right)^2$	$0.774 \times \frac{4}{4.86} \times \left(\frac{485}{400}\right)^2 = \dots$
$\dots = 0.744 \times 1.184 = 0.881 \text{ Volt.}$	$0.810 \times 1.05 = 0.851 \text{ Volt.}$	$= 0.774 \times 1.15 = 0.856 \text{ Volt.}$
	$f^2$	
	0.881 + 0.018...	0.000324
	.851 — 12...	144
	.856 — 7...	49
	2.588	$\Sigma f^2 = 0.000517$
3 —	3.2 —	0.000086
$\Delta V = 0.863 \text{ Volt.}$		
	$0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.006 \text{ V.}$	

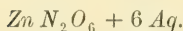
7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 16.	VASE N°. 17.	VASE N°. 18.
$\alpha \dots 26^\circ \dots 0.00178 \text{ A.}$	$\alpha \dots 28^\circ 5' \dots 0.00201 \text{ A.}$	$\alpha \dots 26^\circ 5' \dots 0.00180 \text{ A.}$
$0.00178 \times 300 = 0.534 \text{ V.}$	$0.00201 \times 300 = 0.603 \text{ V.}$	$0.00180 \times 300 = 0.540 \text{ V.}$
$0.534 \times 1.184 = 0.632 \text{ Volt.}$	$0.603 \times 1.05 = 0.633 \text{ Volt.}$	$0.540 \times 1.15 = 0.626 \text{ Volt.}$
	$f^2$	
	0.632 + 0.002...	0.000004
	.633 + 3...	9
	.626 — 4...	16
	1.891	$\Sigma f^2 = 0.000029$
3 —	3.2 —	0.000005
$\Delta V = 0.630 \text{ Volt.}$		
	$0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.002 \text{ V.}$	

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 16.	VASE N°. 17.	VASE N°. 18.
$\alpha \dots 20^\circ.5 \dots 0.00136 \text{ A.}$	$\alpha \dots 23^\circ \dots 0.00154 \text{ A.}$	$\alpha \dots 21^\circ.2 \dots 0.00141 \text{ A.}$
$0.00136 \times 300 = 0.408 \text{ V.}$	$0.00154 \times 300 = 0.462 \text{ V.}$	$0.00141 \times 300 = 0.423 \text{ V.}$
$0.408 \times 1.184 = 0.483 \text{ Volt.}$	$0.462 \times 1.05 = 0.485 \text{ Volt.}$	$0.423 \times 1.15 = 0.486 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.483 - 0.002 \dots \quad 0.000004 \\
 .485 \quad 0 \dots \quad 0 \\
 .486 \quad 1 \dots \quad 1 \\
 \hline
 3 \quad \frac{1.454}{\dots} \quad 3.2 \quad \frac{\Sigma f^2 = 0.000005}{\dots} \\
 AV = 0.485 \text{ Volt.} \quad 0.000001 \\
 0.6745 \text{ V} \quad \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.001 \text{ V.}
 \end{array}$$



5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 19.	VASE N°. 20.	VASE N°. 21.
$d = 4.35 \text{ mM.}$	$d = 4.46 \text{ mM.}$	$d = 3.875 \text{ mM.}$
$m = 0.436 \text{ "}$	$m = 0.430 \text{ "}$	$m = 0.413 \text{ "}$
$\alpha \dots 37^\circ.25 \dots 0.00294 \text{ A.}$	$\alpha \dots 40^\circ \dots 0.00334 \text{ A.}$	$\alpha \dots 39^\circ \dots 0.00319 \text{ A.}$

Résistance introduite: 300 Ohm.

$$0.00294 \times 300 = 0.882 \text{ V.} \quad 0.00334 \times 300 = 1.002 \text{ V.} \quad 0.00319 \times 300 = 0.957 \text{ V.}$$

Réduction à  $d = 4 \text{ mM.}$ ,  $m = 0.400 \text{ mM.}$ 

$$\begin{aligned}
 0.882 \times \frac{4}{4.35} \times \left(\frac{436}{400}\right)^2 & 1.002 \times \frac{4}{4.46} \times \left(\frac{430}{400}\right)^2 & 0.957 \times \frac{4}{3.875} \times \left(\frac{413}{400}\right)^2 = \dots \\
 \dots = 0.882 \times 1.2 = 1.059 \text{ Volt.} & = 1.002 \times 1.04 = 1.042 \text{ Volt.} & = 0.957 \times 1.1 = 1.052 \text{ Volt.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 1.059 + 0.008 \dots \quad 0.000064 \\
 .042 - \quad 9 \dots \quad 81 \\
 .052 + \quad 1 \dots \quad 1 \\
 \hline
 3 \quad \frac{3.153}{\dots} \quad 3.2 \quad \frac{\Sigma f^2 = 0.000146}{\dots} \\
 AV = 1.051 \text{ Volt.} \quad 0.000025 \\
 0.6745 \text{ V} \quad \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.0033 \text{ V.}
 \end{array}$$

7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 19.	VASE N°. 20.	VASE N°. 21.
$\alpha \dots 27^\circ \dots 0.00188 \text{ A.}$	$\alpha \dots 30^\circ \dots 0.00216 \text{ A.}$	$\alpha \dots 29^\circ.5 \dots 0.00212 \text{ A.}$
$0.00188 \times 300 = 0.564 \text{ V.}$	$0.00216 \times 300 = 0.648 \text{ V.}$	$0.00212 \times 300 = 0.636 \text{ V.}$
$0.564 \times 1.2 = 0.678 \text{ Volt.}$	$0.648 \times 1.04 = 0.674 \text{ Volt.}$	$0.636 \times 1.1 = 0.699 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.678 - 0.006 \dots \quad 0.000036 \\
 .674 - \quad 10 \dots \quad 100 \\
 .699 + \quad 15 \dots \quad 225 \\
 \hline
 3 \quad \frac{2.051}{\dots} \quad 3.2 \quad \frac{\Sigma f^2 = 0.000361}{\dots} \\
 AV = 0.684 \text{ Volt.} \quad 0.0006 \\
 0.6745 \text{ V} \quad \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.005 \text{ V.}
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 19.	VASE N°. 20.	VASE N°. 21.
$\alpha \dots 21^{\circ}5 \dots 0.00143 \text{ A.}$	$\alpha \dots 24^{\circ} \dots 0.00161 \text{ A.}$	$\alpha \dots 23^{\circ} \dots 0.00153 \text{ A.}$
$0.00143 \times 300 = 0.429 \text{ V.}$	$0.00161 \times 300 = 0.483 \text{ V.}$	$0.00153 \times 300 = 0.459 \text{ V.}$
$0.429 \times 1.2 = 0.515 \text{ Volt.}$	$0.483 \times 1.04 = 0.502 \text{ Volt.}$	$0.459 \times 1.1 = 0.505 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.515 + 0.008 \dots \quad 0.000064 \\
 .502 - \quad 5 \dots \quad 25 \\
 .505 - \quad 2 \dots \quad 4 \\
 \hline
 1.522 \quad \Sigma f^2 = 0.000093 \\
 3 \quad \hline
 3 \quad \hline
 \Delta V = 0.507 \text{ Volt.} \quad 0.000016 \\
 0.6745 \checkmark \quad \Sigma f^3 \\
 3.2 \quad \hline
 3.2 \quad \hline
 0.6745 \checkmark \quad \Sigma f^3 = \pm 0.003 \text{ V.}
 \end{array}$$

 $Pb N_2 O_6.$ 

5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 22.	VASE N°. 23.	VASE N°. 24.
$d = 4.27 \text{ mM.}$	$d = 4.375 \text{ mM.}$	$d = 4.96 \text{ mM.}$
$m = 0.450 \text{ "}$	$m = 0.440 \text{ "}$	$m = 0.494 \text{ "}$
$\alpha \dots 38^{\circ} \dots 0.00304 \text{ A.}$	$\alpha \dots 38^{\circ} \dots 0.00304 \text{ A.}$	$\alpha \dots 35^{\circ} \dots 0.00270 \text{ A.}$

Résistance introduite: 300 Ohm.

$$0.00304 \times 300 = 0.912 \text{ V.} \quad 0.00304 \times 300 = 0.912 \text{ V.} \quad 0.00270 \times 300 = 0.810 \text{ V.}$$

 Réduction à  $d = 4 \text{ mM.}$ ,  $m = 0.400 \text{ mM.}$ 

$$\begin{array}{l}
 0.912 \times \frac{4}{4.27} \times \left( \frac{450}{400} \right)^2 \quad 0.912 \times \frac{4}{4.375} \times \left( \frac{440}{400} \right)^2 \quad 0.810 \times \frac{4}{4.96} \times \left( \frac{494}{400} \right)^2 = \dots \\
 \dots = 0.912 \times 1.07 = 0.976 \text{ Volt.} = 0.912 \times 1.11 = 1.012 \text{ Volt.} = 0.810 \times 1.22 = 0.988 \text{ Volt.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.976 - 0.016 \dots \quad 0.000256 \\
 1.012 + \quad 20 \quad 400 \\
 0.988 - \quad 4 \quad 16 \\
 \hline
 2.976 \quad \Sigma f^2 = 0.000672 \\
 3 \quad \hline
 3 \quad \hline
 \Delta V = 0.992 \text{ Volt.} \quad 0.000112 \\
 0.6745 \checkmark \quad \Sigma f^2 \\
 3.2 \quad \hline
 3.2 \quad \hline
 0.6745 \checkmark \quad \Sigma f^2 = \pm 0.007 \text{ V.}
 \end{array}$$

7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 22.	VASE N°. 23.	VASE N°. 24.
$\alpha \dots 32^{\circ} \dots 0.00237 \text{ A.}$	$\alpha \dots 31^{\circ}7 \dots 0.00234 \text{ A.}$	$\alpha \dots 29^{\circ} \dots 0.00206 \text{ A.}$
$0.00237 \times 300 = 0.711 \text{ V.}$	$0.00234 \times 300 = 0.702 \text{ V.}$	$0.00206 \times 300 = 0.618 \text{ V.}$
$0.711 \times 1.07 = 0.761 \text{ Volt.}$	$0.702 \times 1.11 = 0.772 \text{ Volt.}$	$0.618 \times 1.22 = 0.754 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.761 - 0.001 \dots \quad 0.000001 \\
 .772 + \quad 10 \quad 100 \\
 .754 - \quad 8 \quad 64 \\
 \hline
 2.287 \quad \Sigma f^2 = 0.000165 \\
 3 \quad \hline
 3 \quad \hline
 \Delta V = 0.762 \text{ Volt.} \quad 0.0000275 \\
 0.6745 \checkmark \quad \Sigma f^2 \\
 3.2 \quad \hline
 3.2 \quad \hline
 0.6745 \checkmark \quad \Sigma f^2 = \pm 0.004 \text{ V.}
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 22.	VASE N°. 23.	VASE N°. 24.
$\alpha \dots 26^\circ \dots 0.00178 \text{ A.}$	$\alpha \dots 25^\circ \dots 0.00169 \text{ A.}$	$\alpha \dots 23^\circ 25' \dots 0.00155 \text{ A.}$
$0.00178 \times 300 = 0.534 \text{ V.}$	$0.00169 \times 300 = 0.507 \text{ V.}$	$0.00155 \times 300 = 0.465 \text{ V.}$
$0.534 \times 1.07 = 0.571 \text{ Volt.}$	$0.507 \times 1.11 = 0.563 \text{ Volt.}$	$0.465 \times 1.22 = 0.567 \text{ Volt.}$
$f^2$		
	$0.571 + 0.004 \dots$	$0.000016$
	$.563 - \quad 4 \dots$	$16$
	$.567 \quad 0 \dots$	$0$
	$\hline 1.701$	$\Sigma f^2 = 0.000032$
$3 \quad \hline$	$3.2 \quad \hline$	
$AV = 0.567 \text{ Volt.}$		$0.000005$
$0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.0015 \text{ V.}$		

 $2 \text{ Fe } 3 (N_2 O_6).$ 

5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 25.	VASE N°. 26.	VASE N°. 27.
$d = 4.25 \text{ mM.}$	$d = 4.00 \text{ mM.}$	$d = 4.5 \text{ mM.}$
$m = 0.444 \text{ "}$	$m = 0.426 \text{ "}$	$m = 0.431 \text{ "}$
$\alpha \dots 35^\circ \dots 0.00270 \text{ A.}$	$\alpha \dots 34^\circ 5' \dots 0.00264 \text{ A.}$	$\alpha \dots 37^\circ 5' \dots 0.00298 \text{ A.}$
Résistance introduite: 300 Ohm.		
$0.00270 \times 300 = 0.810 \text{ V.}$	$0.00264 \times 300 = 0.792 \text{ V.}$	$0.00298 \times 300 = 0.894 \text{ V.}$
Réduction à $d = 4 \text{ mM.}$ , $m = 0.400 \text{ mM.}$		
$0.810 \times \frac{4}{4.25} \times \left(\frac{444}{400}\right)^2$	$0.792 \times \frac{4}{4} \times \left(\frac{426}{400}\right)^2$	$0.894 \times \frac{4}{4.5} \times \left(\frac{431}{400}\right)^2 = \dots$
$\dots = 0.810 \times 1.16 = 0.940 \text{ Volt.} = 0.792 \times 1.13 = 0.905 \text{ Volt.} = 0.894 \times 1.03 = 0.921 \text{ Volt.}$		
$f^2$		
	$0.940 + 0.018 \dots$	$0.000324$
	$.905 - \quad 17$	$289$
	$.921 - \quad 1$	$1$
	$\hline 2.766$	$\Sigma f^2 = 0.000614$
$3 \quad \hline$	$3.2 \quad \hline$	
$AV = 0.922 \text{ Volt.}$		$0.000102$
$0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.007 \text{ V.}$		

7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 28.	VASE N°. 29.	VASE N°. 30.
$\alpha \dots 30^\circ \dots 0.00221 \text{ A.}$	$\alpha \dots 29^\circ 5' \dots 0.00211 \text{ A.}$	$\alpha \dots 32^\circ \dots 0.00237 \text{ A.}$
$0.00221 \times 300 = 0.663 \text{ V.}$	$0.00211 \times 300 = 0.633 \text{ V.}$	$0.00237 \times 300 = 0.711 \text{ V.}$
$0.663 \times 1.16 = 0.769 \text{ Volt.}$	$0.633 \times 1.13 = 0.715 \text{ Volt.}$	$0.711 \times 1.03 = 0.732 \text{ Volt.}$
$f^2$		
	$0.769 + 0.030 \dots$	$0.000900$
	$.715 - \quad 24$	$576$
	$.732 - \quad 7$	$49$
	$\hline 2.216$	$\Sigma f^2 = 0.001525$
$3 \quad \hline$	$3.2 \quad \hline$	
$AV = 0.739 \text{ Volt.}$		$0.000254$
$0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.011 \text{ V.}$		

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

$\alpha \dots 24^\circ \dots 0.00161 \text{ A.}$	$\alpha \dots 23^\circ \dots 0.00153 \text{ A.}$	$\alpha \dots 26^\circ \dots 0.00178 \text{ A.}$
$0.00161 \times 300 = 0.483 \text{ V.}$	$0.00153 \times 300 = 0.459 \text{ V.}$	$0.00178 \times 300 = 0.534 \text{ V.}$
$0.483 \times 1.16 = 0.560 \text{ Volt.}$	$0.459 \times 1.13 = 0.519 \text{ Volt.}$	$0.534 \times 1.03 = 0.550 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.560 + 0.017 \dots \quad 0.000289 \\
 .519 - \quad 24 \quad \quad \quad 576 \\
 .550 + \quad \quad \quad 7 \quad \quad \quad 49 \\
 \hline
 1.629 \quad \quad \quad \Sigma f^2 = 0.000914 \\
 3 \quad \quad \quad 3.2 \\
 AV = 0.543 \text{ Volt.} \quad \quad \quad 0.000152 \\
 0.6745 \text{ V} \swarrow \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.008 \text{ V.}
 \end{array}$$

 $Ni N_2 O_6 + 6 Aq.$ 

5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 28.	VASE N°. 29.	VASE N°. 30.
$d = 5 \text{ mM.}$	$d = 4 \text{ mM.}$	$d = 4.29 \text{ mM.}$
$m = 0.520 \text{ „}$	$m = 0.490 \text{ „}$	$m = 0.500 \text{ „}$
$\alpha \dots 25^\circ.5 \dots 0.00173 \text{ A.}$	$\alpha \dots 23^\circ.5 \dots 0.00156 \text{ A.}$	$\alpha \dots 23^\circ \dots 0.00152 \text{ A.}$

Résistance introduite: 700 Ohm.

$$0.00173 \times 700 = 1.211 \text{ V.} \quad 0.00156 \times 700 = 1.092 \text{ V.} \quad 0.00152 \times 700 = 1.064 \text{ V.}$$

Réduction à  $d = 4 \text{ mM.}$ ,  $m = 0.400 \text{ mM.}$ 

$$\begin{aligned}
 1.211 \times \frac{4}{5} \times \left(\frac{520}{400}\right)^2 & 1.092 \times \frac{4}{4} \times \left(\frac{490}{400}\right)^2 & 1.064 \times \frac{4}{4.29} \times \left(\frac{500}{400}\right)^2 = \dots \\
 \dots = 1.211 \times 1.35 = 1.636 \text{ Volt.} & = 1.092 \times 1.43 = 1.562 \text{ Volt.} & = 1.064 \times 1.45 = 1.541 \text{ Volt.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 1.636 + 0.056 \dots \quad 0.003136 \\
 .562 - \quad 18 \dots \quad \quad \quad 324 \\
 .541 - \quad 39 \dots \quad \quad \quad 1521 \\
 \hline
 4.739 \quad \quad \quad \Sigma f^2 = 0.004981 \\
 3 \quad \quad \quad 3.2 \\
 AV = 1.580 \text{ Volt.} \quad \quad \quad 0.00083 \\
 0.6745 \text{ V} \swarrow \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.02 \text{ V.}
 \end{array}$$

7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 28.	VASE N°. 29.	VASE N°. 30.
$\alpha \dots 18^\circ.8 \dots 0.00123 \text{ A.}$	$\alpha \dots 18^\circ.2 \dots 0.00119 \text{ A.}$	$\alpha \dots 17^\circ.5 \dots 0.00115 \text{ A.}$
$0.00123 \times 700 = 0.861 \text{ V.}$	$0.00119 \times 700 = 0.833 \text{ V.}$	$0.00115 \times 700 = 0.805 \text{ V.}$
$0.861 \times 1.35 = 1.162 \text{ Volt.}$	$0.833 \times 1.43 = 1.191 \text{ Volt.}$	$0.805 \times 1.45 = 1.167 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 1.162 - 0.011 \dots \quad 0.000121 \\
 .191 + \quad 18 \dots \quad \quad \quad 324 \\
 .167 - \quad \quad \quad 6 \dots \quad \quad \quad 36 \\
 \hline
 3.520 \quad \quad \quad \Sigma f^2 = 0.000481 \\
 3 \quad \quad \quad 3.2 \\
 AV = 1.173 \text{ Volt.} \quad \quad \quad 0.00008 \\
 0.6745 \text{ V} \swarrow \frac{\Sigma f^2}{3.2} = \pm 0.006 \text{ V.}
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

$\alpha \dots 14^\circ \dots 0.00090 \text{ A.}$	$\alpha \dots 12^\circ.5 \dots 0.00080 \text{ A.}$	$\alpha \dots 12^\circ.75 \dots 0.00081 \text{ A.}$
$0.00090 \times 700 = 0.630 \text{ V.}$	$0.00080 \times 700 = 0.560 \text{ V.}$	$0.00081 \times 700 = 0.567 \text{ V.}$
$0.630 \times 1.35 = 0.847 \text{ Volt.}$	$0.560 \times 1.43 = 0.801 \text{ Volt.}$	$0.567 \times 1.45 = 0.818 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.847 + 0.025 \dots \quad 0.000625 \\
 .801 - \quad 21 \dots \quad 441 \\
 .818 - \quad 4 \dots \quad 16 \\
 \hline
 2.466 \quad \Sigma f^2 = 0.001082 \\
 3 \quad \hline
 AV = 0.822 \text{ Volt.} \quad 0.000361 \\
 0.6745 \sqrt{-\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.009 \text{ V.}
 \end{array}$$

 $Cu Cl_2 + 2 Ag.$ 

VASE N°. 31.	VASE N°. 32.	VASE N°. 33.
$d = 5 \text{ mM.}$	$d = 4.92 \text{ mM.}$	$d = 4.5 \text{ mM.}$
$m = 0.503 \text{ „}$	$m = 0.391 \text{ „}$	$m = 0.395 \text{ „}$
$\alpha \dots 18^\circ \dots 0.00118 \text{ A.}$	$\alpha \dots 24^\circ.5 \dots 0.00165 \text{ A.}$	$\alpha \dots 24^\circ \dots 0.00161 \text{ A.}$

Résistance introduite: 400 Ohm.

$0.00118 \times 400 = 0.472 \text{ V.}$	$0.00165 \times 400 = 0.660 \text{ V.}$	$0.00161 \times 400 = 0.644 \text{ V.}$
---	---	---

Réduction à  $d = 4 \text{ mM.}$ ,  $m = 0.400 \text{ mM.}$ 

$$\begin{array}{l}
 0.472 \times \frac{4}{5} \times \left(\frac{503}{400}\right)^2 \quad 0.660 \times \frac{4}{4.92} \times \left(\frac{391}{400}\right)^2 \quad 0.644 \times \frac{4}{4.5} \times \left(\frac{395}{400}\right)^2 = \dots \\
 \dots = 0.472 \times 1.26 = 0.595 \text{ Volt.} = 0.660 \times 0.8 = 0.528 \text{ Volt.} = 0.644 \times 0.87 = 0.560 \text{ Volt.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.595 + 0.034 \dots \quad 0.001156 \\
 .528 - \quad 33 \dots \quad 1089 \\
 .560 - \quad 1 \dots \quad 1 \\
 \hline
 1.683 \quad \Sigma f^2 = 0.002246 \\
 3 \quad \hline
 AV = 0.561 \text{ Volt.} \quad 0.000374 \\
 0.6745 \sqrt{-\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.013 \text{ V.}
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 31.	VASE N°. 32.	VASE N°. 33.
$\alpha \dots 12^\circ \dots 0.00076 \text{ A.}$	$\alpha \dots 16^\circ \dots 0.00104 \text{ A.}$	$\alpha \dots 15^\circ \dots 0.00097 \text{ A.}$
$0.00076 \times 400 = 0.304 \text{ V.}$	$0.00104 \times 400 = 0.416 \text{ V.}$	$0.00097 \times 400 = 0.388 \text{ V.}$
$0.304 \times 1.26 = 0.383 \text{ Volt.}$	$0.416 \times 0.8 = 0.333 \text{ Volt.}$	$0.388 \times 0.87 = 0.338 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.383 + 0.032 \dots \quad 0.001024 \\
 .333 - \quad 18 \dots \quad 324 \\
 .338 - \quad 13 \dots \quad 169 \\
 \hline
 1.054 \quad \Sigma f^2 = 0.001517 \\
 3 \quad \hline
 AV = 0.351 \text{ Volt.} \quad 0.000253 \\
 0.6745 \sqrt{-\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.011 \text{ V.}
 \end{array}$$

$Zn Cl_2$ .

5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 34.

 $d = 4.5$  mM.

 $m = 0.450$  „

 $\alpha \dots 17^\circ \dots 0.00111$  A.

VASE N°. 35.

 $d = 4.54$  mM.

 $m = 0.444$  „

 $\alpha \dots 16^\circ.5 \dots 0.00108$  A.

VASE N°. 36.

 $d = 4.35$  mM.

 $m = 0.445$  „

 $\alpha \dots 16^\circ \dots 0.00104$  A.

Résistance introduite: 400 Ohm.

 $0.00111 \times 400 = 0.444$  V.

 $0.00108 \times 400 = 0.432$  V.

 $0.00104 \times 400 = 0.416$  V.

 Réduction à  $d = 4$  mM.,  $m = 0.400$  mM.

$$0.444 \times \frac{4}{4.5} \times \left(\frac{450}{400}\right)^2 = 0.432 \times \frac{4}{4.54} \times \left(\frac{444}{400}\right)^2 = 0.416 \times \frac{4}{4.35} \times \left(\frac{445}{400}\right)^2 = \dots$$

$$\dots = 0.444 \times 1.02 = 0.453 \text{ Volt.} = 0.432 \times 1.08 = 0.467 \text{ Volt.} = 0.416 \times 1.14 = 0.474 \text{ Volt.}$$

$$\begin{array}{r} f^2 \\ 0.453 - 0.012 \dots \quad 0.000144 \\ .467 + \quad 2 \dots \quad 4 \\ .474 + \quad 9 \dots \quad 81 \\ \hline 1.394 \quad \Sigma f^2 = 0.000229 \\ 3 \quad \hline 3.2 \quad \hline AV = 0.465 \text{ Volt.} \quad 0.000038 \\ 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.004 \text{ V.} \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 34.

 $\alpha \dots 10^\circ.5 \dots 0.00067$  A.

 $0.00067 \times 400 = 0.268$  V.

 $0.268 \times 1.02 = 0.273$  Volt.

VASE N°. 35.

 $\alpha \dots 10^\circ.5 \dots 0.00067$  A.

 $0.00067 \times 400 = 0.268$  V.

 $0.268 \times 1.08 = 0.289$  Volt.

VASE N°. 36.

 $\alpha \dots 10^\circ \dots 0.00064$  A.

 $0.00064 \times 400 = 0.256$  V.

 $0.256 \times 1.14 = 0.292$  Volt.

$$\begin{array}{r} f^2 \\ 0.273 - 0.012 \dots \quad 0.000144 \\ .289 + \quad 4 \dots \quad 16 \\ .292 + \quad 7 \dots \quad 49 \\ \hline 0.854 \quad \Sigma f^2 = 0.000209 \\ 3 \quad \hline 3.2 \quad \hline AV = 0.285 \text{ Volt.} \quad 0.000035 \\ 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.004 \text{ V.} \end{array}$$

 $Ni Cl_2 + 6 Aq$ .

VASE N°. 37.

 $d = 3.9$  mM.

 $m = 0.360$  „

 $\alpha \dots 37^\circ \dots 0.00292$  A.

VASE N°. 38.

 $d = 3.7$  mM.

 $m = 0.387$  „

 $\alpha \dots 34^\circ \dots 0.00259$  A.

VASE N°. 39.

 $d = 4.2$  mM.

 $m = 0.430$  „

 $\alpha \dots 31^\circ \dots 0.00226$  A.

Résistance introduite: 500 Ohm.

 $0.00292 \times 500 = 1.460$  V.

 $0.00259 \times 500 = 1.295$  V.

 $0.00226 \times 500 = 1.130$  V.

 Réduction à  $d = 4$  mM.,  $m = 0.400$  mM.

$$1.460 \times \frac{4}{3.9} \times \left(\frac{360}{400}\right)^2 = 1.295 \times \frac{4}{3.7} \times \left(\frac{387}{400}\right)^2 = 1.130 \times \frac{4}{4.2} \times \left(\frac{430}{400}\right)^2 = \dots$$

$$\dots = 1.460 \times 0.84 = 1.226 \text{ Volt.} = 1.295 \times 0.94 = 1.217 \text{ Volt.} = 1.130 \times 1.1 = 1.243 \text{ Volt.}$$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 1.226 - 0.003 \dots \quad 0.000009 \\
 .217 - \quad 12 \dots \quad 144 \\
 .243 + \quad 14 \dots \quad 196 \\
 \hline
 3.686 \quad \Sigma f^2 = 0.000349 \\
 3 \quad \quad \quad 3.2 \quad \hline
 AV = 1.229 \text{ Volt.} \quad 0.000058 \\
 0.6745 \text{ V} \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.005 \text{ V.}
 \end{array}$$

7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 37.	VASE N°. 38.	VASE N°. 39.
$\alpha \dots 29^\circ \dots 0.00206 \text{ A.}$	$\alpha \dots 27^\circ \dots 0.00191 \text{ A.}$	$\alpha \dots 24^\circ.5 \dots 0.00165 \text{ A.}$
$0.00206 \times 500 = 1.030 \text{ V.}$	$0.00191 \times 500 = 0.955 \text{ V.}$	$0.00165 \times 500 = 0.825 \text{ V.}$
$1.030 \times 0.84 = 0.865 \text{ Volt.}$	$0.955 \times 0.94 = 0.898 \text{ Volt.}$	$0.825 \times 1.1 = 0.908 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.865 - 0.025 \dots \quad 0.000625 \\
 .898 + \quad 8 \dots \quad 64 \\
 .908 + \quad 18 \dots \quad 324 \\
 \hline
 2.671 \quad \Sigma f^2 = 0.001013 \\
 3 \quad \quad \quad 3.2 \quad \hline
 AV = 0.890 \text{ Volt.} \quad 0.00017 \\
 0.6745 \text{ V} \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.009 \text{ V.}
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 37.	VASE N°. 38.	VASE N°. 39.
$\alpha \dots 23^\circ \dots 0.00153 \text{ A.}$	$\alpha \dots 22^\circ \dots 0.00146 \text{ A.}$	$\alpha \dots 20^\circ \dots 0.00132 \text{ A.}$
$0.00153 \times 500 = 0.765 \text{ V.}$	$0.00146 \times 500 = 0.730 \text{ V.}$	$0.00132 \times 500 = 0.660 \text{ V.}$
$0.765 \times 0.84 = 0.643 \text{ Volt.}$	$0.730 \times 0.94 = 0.686 \text{ Volt.}$	$0.660 \times 1.1 = 0.726 \text{ Volt.}$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.643 - 0.042 \dots \quad 0.001764 \\
 .686 + \quad 1 \dots \quad 1 \\
 .726 + \quad 41 \dots \quad 1681 \\
 \hline
 2.055 \quad \Sigma f^2 = 0.003446 \\
 3 \quad \quad \quad 3.2 \quad \hline
 AV = 0.685 \text{ Volt.} \quad 0.000574 \\
 0.6745 \text{ V} \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.016 \text{ V.}
 \end{array}$$

 $2 Fe 3 (Cl_2).$ 

5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 40.	VASE N°. 41.	VASE N°. 42.
$d = 4.6 \text{ mM.}$	$d = 4.0 \text{ mM.}$	$d = 3.9 \text{ mM.}$
$m = 0.452 \text{ „}$	$m = 0.473 \text{ „}$	$m = 0.485 \text{ „}$
$\alpha \dots 16^\circ \dots 0.00104 \text{ A.}$	$\alpha \dots 13^\circ.5 \dots 0.00087 \text{ A.}$	$\alpha \dots 12^\circ \dots 0.00076 \text{ A.}$
Résistance introduite: 500 Ohm.		
$0.00104 \times 500 = 0.520 \text{ V.}$	$0.00087 \times 500 = 0.435 \text{ V.}$	$0.00076 \times 500 = 0.380 \text{ V.}$

Réduction à  $d = 4$  mM.,  $m = 0.400$  mM.

$$0.520 \times \frac{4}{4.6} \times \left(\frac{452}{400}\right)^2 = 0.435 \times \frac{4}{4} \times \left(\frac{473}{400}\right)^2 = 0.380 \times \frac{4}{3.9} \times \left(\frac{485}{400}\right)^2 = \dots$$

$$\dots = 0.520 \times 1.1 = 0.572 \text{ Volt.} = 0.435 \times 1.4 = 0.609 \text{ Volt.} = 0.380 \times 1.5 = 0.570 \text{ Volt.}$$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.572 - 0.011 \dots \quad 0.000121 \\
 .609 + \quad 25 \dots \quad 625 \\
 .570 - \quad 13 \dots \quad 169 \\
 \hline
 1.751 \quad \Sigma f^2 = 0.000915 \\
 3 \quad \hline
 AV = 0.583 \text{ Volt.} \quad 0.0001525 \\
 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.008 \text{ V.}
 \end{array}$$

7.5 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 40.

VASE N°. 41.

VASE N°. 42.

$$\begin{array}{lll}
 \alpha \dots 12^\circ \dots 0.00075 \text{ A.} & \alpha \dots 9^\circ.5 \dots 0.00061 \text{ A.} & \alpha \dots 8^\circ.5 \dots 0.00055 \text{ A.} \\
 0.00075 \times 500 = 0.375 \text{ V.} & 0.00061 \times 500 = 0.305 \text{ V.} & 0.00055 \times 500 = 0.275 \text{ V.} \\
 0.375 \times 1.1 = 0.410 \text{ Volt.} & 0.305 \times 1.4 = 0.426 \text{ Volt.} & 0.275 \times 1.5 = 0.411 \text{ Volt.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.410 - 0.006 \dots \quad 0.000036 \\
 .426 + \quad 10 \dots \quad 100 \\
 .411 - \quad 5 \dots \quad 25 \\
 \hline
 1.247 \quad \Sigma f^2 = 0.000161 \\
 3 \quad \hline
 AV = 0.416 \text{ Volt.} \quad 0.000027 \\
 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.003 \text{ V.}
 \end{array}$$

10 grammes de sel sur 100 gr. d'eau.

VASE N°. 40.

VASE N°. 41.

VASE N°. 42.

$$\begin{array}{lll}
 \alpha \dots 8^\circ \dots 0.00052 \text{ A.} & \alpha \dots 6^\circ.5 \dots 0.00044 \text{ A.} & \alpha \dots 6^\circ \dots 0.00040 \text{ A.} \\
 0.00052 \times 500 = 0.260 \text{ V.} & 0.00044 \times 500 = 0.220 \text{ V.} & 0.00040 \times 500 = 0.200 \text{ V.} \\
 0.260 \times 1.1 = 0.280 \text{ Volt.} & 0.220 \times 1.4 = 0.308 \text{ Volt.} & 0.200 \times 1.5 = 0.300 \text{ Volt.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 f^2 \\
 0.280 - 0.016 \dots \quad 0.000256 \\
 .308 + \quad 12 \dots \quad 144 \\
 .300 + \quad 4 \dots \quad 16 \\
 \hline
 0.888 \quad \Sigma f^2 = 0.000516 \\
 3 \quad \hline
 AV = 0.296 \text{ Volt.} \quad 0.000086 \\
 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{3.2}} = \pm 0.006 \text{ V.}
 \end{array}$$







ARCHIVES

DU

MUSÉE TEYLER

---

SÉRIE II, VOL. XI.

Deuxième partie.

---

LIBRARY  
NEW YORK  
101 York Pl.  
H. J. DE VRIES

HAARLEM. — LES HÉRITIERS LOOSJES.

1908.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIK,

G. E. SCHULZE.



## A V I S.

---

En ouvrant cette nouvelle série l'Institut scientifique et littéraire de la fondation Teyler a l'honneur d'informer les lecteurs des Archives, que M. M. les Directeurs ont résolu de lui en confier dorénavant la rédaction, qui, à partir de ce jour, se fera sous sa responsabilité.

Les Archives, comme l'indique déjà leur titre, contiendront d'abord la description scientifique des principaux instruments de précision et des diverses collections que la fondation possède, ainsi que les résultats des expériences et des études, qui seront faites par leur moyen, soit que ce travail soit fait par les conservateurs de ces collections, soit par d'autres, auxquels les Directeurs en auront accordé l'usage.

En second lieu, et pour tant que l'espace disponible ne sera pas occupé par ces publications obligatoires, les pages des Archives seront ouvertes aux savants, dont les travaux scientifiques ont rapport à une des branches, dont la culture a été recommandée à l'Institut par son fondateur.

Pour de plus amples informations à cet égard on est prié de s'adresser au Secrétaire de l'Institut,

E. VAN DER VEN.

HAARLEM, janvier 1881.



**PROGRAMM**  
  
DER  
  
**TEYLSCHEN THEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT**  
  
ZU HAARLEM  
  
für das Jahr 1908.

---

Die Direktoren der TEYLSCHEN STIFTUNG und die Mitglieder der TEYLSCHEN THEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT haben keine Antwort erhalten auf die Frage:

„Wie verhält sich der Calvinismus unserer Tage zu dem des 16. Jahrhunderts hinsichtlich seiner Lehren?“

Ausgeschrieben sind noch die folgenden Preisfragen:

1. Zur Beantwortung vor 1. Januar 1908:

„Was ergibt sich aus den Schriften des Erasmus über seine theoretische und praktische Stellung zur Religion?“

2. Zur Beantwortung vor 1. Januar 1909:

„Die Gesellschaft verlangt eine systematische Auseinandersetzung der sittlichen Gedanken in Boendale's „Lekenspieghel“ und in der gleichzeitigen niederländischen Literatur.“

3. Zur Beantwortung vor 1. Januar 1910 sind nochmals ausgeschrieben die folgenden Preisfragen:

1. „Die Gesellschaft verlangt eine Antwort auf die Frage: Welche Rolle hat das Luthertum gespielt im Niederländischen Protestantismus vor 1618; welche Einfluss haben Luther und die deutsche Reformation auf die Niederlande und auf Niederländer geübt und wie ist es zu erklären, das diese Richtung gegenüber anderen in den Hintergrund getreten ist?“

2. „Wie verhält sich der Calvinismus unserer Tage zu dem des 16<sup>ten</sup> Jahrhunderts hinsichtlich seiner Lehren?“

Der Preis besteht in einer goldenen Medaille von *f* 400 an innerem Wert, die ausgehändigt wird, sobald die gekrönte Arbeit druckfertig vorliegt.

Man kann sich bei der Beantwortung des Holländischen, Lateinischen, Französischen, Englischen oder Deutschen (nur mit Lateinischer Schrift) bedienen. Auch müssen die Antworten vollständig eingesandt werden, da keine unvollständige zur Preisbewerbung zugelassen wird. Alle eingesandten Antworten fallen der Gesellschaft als Eigentum anheim, welche die gekrönten, mit oder ohne Uebersetzung, unter ihre Werke aufnimmt, sodass die Verfasser sie nicht ohne Erlaubnis der Stiftung herausgeben dürfen. Auch behält die Gesellschaft sich vor, von den nicht mit dem Preis gekrönten nach Gutfinden Gebrauch zu machen, mit oder ohne Vermeldung des Namens der Verfasser, doch im ersteren Falle nicht ohne ihre Bewilligung. Auch können die Einsender nicht anders Abschriften ihrer Antworten bekommen als auf ihre Kosten. Die Antworten müssen nebst einem versiegelten Namenszettel, mit einem Denkspruch versehen, eingesandt werden an die Adresse: „Fundatiehuis van wijlen den Heer P. TEYLER VAN DER HULST, te Haarlem.“

**PROGRAMMA**

VAN

**TEYLER'S TWEEDE GENOOTSCHAP**

**TE HAARLEM,**

**voor het jaar 1908.**

---

H.H. DIRECTEUREN VAN TEYLER'S STICHTING EN DE LEDEN VAN TEYLER'S TWEEDE GENOOTSCHAP hebben besloten voor het jaar 1908 de volgende prijsvraag uit te schrijven:

Eene zoo volledig mogelijke opsomming van de schilderwerken, die zich vóór 1566 in de Noord-Nederlandsche kerken en kloosters bevonden, en ten tweede: een beredeneerde lijst van de thans nog aan te wijzen schilderwerken van Noord-Nederlandschen oorsprong, van vóór genoemd jaar afkomstig.

Sedert men meer de aandacht is gaan schenken aan de voortbrengselen der schilderkunst in Nederland uit den vóórreformatorischen tijd, is het gebleken, dat een groot aantal van deze kunstwerken in Noord-Nederland ontstaan is. Terwijl oude schrijvers als VAN MANDER slechts betrekkelijk weinige Noord-Nederlandsche schilders in dit tijdperk wisten te noemen, en van deze weinigen slechts een klein getal kunstwerken konden aanwijzen, is sedert door het onderzoek der archieven en de groote vlucht, die de beoefening der kunstgeschiedenis genomen heeft, het getal namen aanzienlijk uitgebreid, en wat van meer beteekenis is,

—

hetgeen de dragers dezer namen hebben voortgebracht is niet zoo onbekend meer. Het werk van AELBERT VAN OUWATER en GEERTGEN TOT SINT JANS te Haarlem, van CORNELIS ENGBRECHTSZ. en LUCAS VAN LEYDEN te Leiden, van JACOB CORNELISZ. en PIETER AERTSZ. te Amsterdam, van ERNST MAELER en MACHTELT TOE BOECOP te Kampen, van JAN VAN SCOREL te Utrecht, van JERONIMUS BOSCH te 's Hertogenbosch, enz. enz. kunnen wij thans overzien, niet het minst dank zij de vele en zeer vruchtbare onderzoekingen van onze oostelijke naburen.

De overlevering, dat de Beeldenstorm in 1566 nagenoeg alle kunstwerken in de bedehuizen der Noord-Nederlandsche gewesten heeft vernield, verdient, door de resultaten van deze onderzoekingen, geen onbeperkt vertrouwen meer. Om echter het veld van onderzoek ten deze goed te kunnen overzien, is het noodig dat ten eerste zoo volledig mogelijk aangewezen worde, wat er vóór het jaar 1566 aan schilderwerken in onze kerken en kloosters aanwezig was, en ten tweede: dat er een beredeneerde lijst gegeven worde van de schilderwerken van Noord-Nederlandschen oorsprong, die thans nog aan te wijzen zijn. Tot het eerste dient de beantwoorder van deze vraag te komen door een nauwgezet onderzoek van de bestaande litteratuur en van archiefbescheiden over de bedehuizen. Bij de tweede lijst moet de afkomst der te noemen schilderwerken zoo nauwkeurig mogelijk worden nagegaan, met vermelding van bestaande afbeeldingen.

De prijs voor het best en voldoende antwoord bestaat in een gouden eerepenning, op den stempel des Genootschaps geslagen, ter innerlijke waarde van f 400.

De antwoorden moeten worden ingezonden vóór of op den 1<sup>sten</sup> April 1910, opdat zij voor den 1<sup>sten</sup> Mei 1911 kunnen beoordeeld worden.

De verhandelingen moeten in het Nederlandsch, Fransch, Engelsch of Hoogduitsch, met eene *Latijnsche* letter, vooral goed en leesbaar geschreven zijn door eene *andere hand dan die van den opsteller*. Ook moeten zij vóór den bepaalden tijd *in haar geheel* worden ingezonden: geene antwoorden, waaraan eenig gedeelte ontbreekt, zullen tot het dingen naar den gemelden eereprijs worden toegelaten.

Alle ingezonden stukken blijven het eigendom des Genootschaps, dat de bekroonde verhandelingen, met of zonder vertaling, in

---

zijne werken opneemt, zonder dat de schrijvers, anders dan met toestemming der Stichting, die mogen uitgeven. Ook behoudt het Genootschap aan zich het recht om van de niet bekroonde stukken zoodanig gebruik te maken als het raadzaam zal oordeelen, hetzij zonder of met vermelding van den naam des schrijvers; in het laatste geval echter niet zonder zijne toestemming.

Ook worden geene afschriften van de niet bekroonde stukken aan de schrijvers verleend, dan ten hunnen koste. De in te zenden antwoorden moeten, zonder naam en alleen met eene spreuk onderteevend, vergezeld van een verzegeld briefje, dezelfde spreuk ten opschrift voerende en van binnen des schrijvers naam en woonplaats behelzende, gezonden worden *aan het Fundatiehuis van wijlen den Heer P. TEYLER VAN DER HULST te Haarlem.*

---



## TABLE DES MATIÈRES.

Les vecteurs dans la géométrie différentielle,  
par J. DE VRIES.

Sur le transport des liquides par le courant électrique,  
par E. VAN DER VEN.

---



FONDATION  
DE  
P. TEYLER VAN DER HULST,  
À HAARLEM.

---

**Directeurs.**

L. P. ZOCHER.  
P. LOOSJES.  
Mr. A. W. THÖNE.  
J. J. VAN OORDE.  
J. A. FONTEIN.

**Secrétaire.**

Mr. A. A. VAN DER MERSCH.

**Trésorier.**

P. DROSTE.

---

**Conservateur du Cabinet de Physique.**

Dr. E. VAN DER VEN.

---

**Conservateur du musée de Paléontologie et de Minéralogie.**

*Prof.* Dr. EUG. DUBOIS.

---

**Bibliothécaire.**

J. J. VERWIJNEN.

---

**Conservateur des Collections de tableaux, de dessins et de gravures.**

J. F. HULK.

---

**Conservateur du cabinet numismatique.**

. . . . .

---

## MEMBRES DES SOCIÉTÉS TEYLERIENNES.

---

### De la première Société ou Société de théologie.

*Prof.* Dr. S. CRAMER.

*Prof.* Dr. I. J. DE BUSSY.

Dr. J. G. BOEKENOOGEN.

*Prof.* Dr. D. E. J. VÖLTER.

Dr. A. C. DUKER.

*Prof.* Dr. H. J. ELHORST.

---

### De la seconde Société.

Dr. E. VAN DER VEN.

J<sup>o</sup>. DE VRIES.

*Prof.* Dr. HUGO DE VRIES.

*Prof.* Dr. P. J. BLOK.

Dr. H. J. DE DOMPIERRE DE CHAUFÉPIE.

E. W. MOES.

---

# LES VECTEURS DANS LA GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE

PAR

J. DE VRIES.

## INTRODUCTION.

§ 1. Dans les pages suivantes je me propose de donner quelques applications du calcul vectoriel à la géométrie différentielle élémentaire.

Convenons de désigner par  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{C}$ ... des *vecteurs* (droites de grandeur et direction données).

Soit  $\mathfrak{A}_1$  un *vecteur unité* ayant la même direction que  $\mathfrak{A}$ .

En écrivant  $\mathfrak{A} = A \mathfrak{A}_1$ , nommons le facteur  $A$  le *module* ou le *tenseur* de  $\mathfrak{A}$ .

Désignons par  $\mathfrak{A} + \mathfrak{B}$  le vecteur qu'on obtient par la construction bien connue de la résultante de deux vitesses.

Il en résulte que tout vecteur  $\mathfrak{F}$  peut s'exprimer, à l'aide de deux vecteurs donnés  $\mathfrak{A}$  et  $\mathfrak{B}$ , par une formule

$$\mathfrak{F} = \alpha \mathfrak{A} + \beta \mathfrak{B},$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des nombres (*grandeurs scalaires*).

Cela revient à dire que *trois vecteurs coplanaires* vérifient une relation de la forme.

$$\alpha \mathfrak{A} + \beta \mathfrak{B} + \gamma \mathfrak{C} = 0.$$

Soient  $\mathfrak{A}_1$ ,  $\mathfrak{B}_1$  et  $\mathfrak{C}_1$  trois vecteurs unité rectangulaires, issus du point  $O$ . Un vecteur quelconque  $\mathfrak{F}$ , également issu de  $O$ , peut être représenté par la relation

$$\mathfrak{F} = x \mathfrak{A}_1 + y \mathfrak{B}_1 + z \mathfrak{C}_1,$$

où  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sont les coordonnées de l'extrémité de  $\mathfrak{F}$ .

Supposons que  $x$ ,  $y$ ,  $z$  soient des fonctions d'un paramètre  $t$ , de sorte que  $\mathfrak{F}$  est un *vecteur variable*. Convenons d'écrire

$$\mathfrak{F} = \varphi(t).$$

Il est clair que l'expression

$$\lim_{(\Delta t = 0)} \frac{\varphi(t + \Delta t) - \varphi(t)}{\Delta t}$$

définit un nouvel vecteur que nous désignerons par  $\mathfrak{F}$  ou par  $\frac{d\mathfrak{F}}{dt}$ .

§ 2. Nommons *produit scalaire* des vecteurs  $\mathfrak{A}$  et  $\mathfrak{B}$  la quantité scalaire définie par

$$(\mathfrak{A} \mathfrak{B}) = A B \cos(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}),$$

où  $A$  et  $B$  sont les modules des deux vecteurs.

Il est évident qu' on aura

$$(\mathfrak{A} \mathfrak{B}) = (\mathfrak{B} \mathfrak{A}),$$

et que la relation

$$(\mathfrak{F} \mathfrak{G}) = 0$$

exprime que les vecteurs  $\mathfrak{F}$  et  $\mathfrak{G}$  sont rectangulaires.

Puisque la somme algébrique des projections orthogonales des côtés d'un polygone fermé sur un axe quelconque est nulle, on déduit de la définition du produit scalaire l'identité

$$(\mathfrak{A}, \mathfrak{F} + \mathfrak{G} + \dots + \mathfrak{N}) = (\mathfrak{A} \mathfrak{F}) + (\mathfrak{A} \mathfrak{G}) + \dots + (\mathfrak{A} \mathfrak{N}).$$

Soient  $\mathfrak{A}$  et  $\mathfrak{B}$  des fonctions d'un paramètre  $t$ . Evidemment, on aura

$$(\mathfrak{A} \mathfrak{B})' = (\mathfrak{A}' \mathfrak{B}) + (\mathfrak{A} \mathfrak{B}').$$

En particulier, il résulte de la relation

$$(\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_1) = 1$$

qu' on a

$$(\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_1') = 0.$$

Donc, la dérivée d'un vecteur unité variable est un vecteur perpendiculaire au premier vecteur.

§ 3. Nommons *produit vectoriel*  $[\mathfrak{A} \mathfrak{B}]$ , de deux vecteurs  $\mathfrak{A}$  et  $\mathfrak{B}$ , un vecteur  $\mathfrak{C}$  dont le module est égal à  $AB \sin(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ , tandis que sa direction est normale au plan mené par  $\mathfrak{A}$  et  $\mathfrak{B}$  (ou parallèle à ces vecteurs), et que, vu de l'extrémité de  $\mathfrak{C}$ , le vecteur  $\mathfrak{A}$  doit tourner dans le sens opposé au mouvement des aiguilles d'une montre afin de coïncider avec le vecteur  $\mathfrak{B}$ .

De cette définition, il résulte

$$[\mathfrak{A} \mathfrak{B}] = - [\mathfrak{B} \mathfrak{A}].$$

Soient  $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{G}_1, \mathfrak{H}_1$  des vecteurs unité orientés de sorte que

$$\mathfrak{H}_1 = [\mathfrak{F}_1 \mathfrak{G}_1].$$

Alors, on aura évidemment encore

$$\mathfrak{F}_1 = [\mathfrak{G}_1 \mathfrak{H}_1] \quad \text{et} \quad \mathfrak{G}_1 = [\mathfrak{H}_1 \mathfrak{F}_1]$$

Soit  $\mathfrak{D} = \mathfrak{B} + \mathfrak{C}$ .

Alors on a

$$[\mathfrak{A} \mathfrak{D}] = [\mathfrak{A} \mathfrak{B}] + [\mathfrak{A} \mathfrak{C}].$$

Pour le démontrer, observons en premier lieu que le tenseur d'un produit vectoriel peut être représenté par l'aire du parallélogramme défini par les deux vecteurs.

Par suite, les tenseurs des trois produits vectoriels sont proportionnels aux hauteurs  $b, c, d$  des parallélogrammes correspondants, le vecteur  $\mathfrak{A}$  étant considéré comme la base. Il est visible que  $d$  est la diagonale d'un parallélogramme dont  $b$  et  $c$  sont deux côtés adjacents. Or il suffit de faire tourner ce parallélogramme autour de l'axe  $\mathfrak{A}$ , de manière que tout point décrit un quart de cercle, pour obtenir trois vecteurs proportionnels aux vecteurs  $[\mathfrak{A} \mathfrak{D}]$ ,  $[\mathfrak{A} \mathfrak{B}]$  et  $[\mathfrak{A} \mathfrak{C}]$ .

Donc, on aura  $[\mathfrak{A}, \mathfrak{B} + \mathfrak{C}] = [\mathfrak{A} \mathfrak{B}] + [\mathfrak{A} \mathfrak{C}]$ .

S'il s'agit de vecteurs variables, nous aurons visiblement

$$[\mathfrak{A} \mathfrak{B}]' = [\mathfrak{A} \mathfrak{B}'] + [\mathfrak{A}' \mathfrak{B}].$$

§ 4. Considérons encore le *produit scalaire* défini par

$$S = (\mathfrak{A} [\mathfrak{B} \mathfrak{C}]).$$

Posons  $[\mathfrak{B} \mathfrak{C}] = \mathfrak{D}$ . Alors on a

$$D = B C \sin (\mathfrak{B}, \mathfrak{C}),$$

$$S = A D \cos (\mathfrak{A}, \mathfrak{D}).$$

Or,  $A \cos (\mathfrak{A}, \mathfrak{D})$  représente la hauteur du parallélépipède défini par les vecteurs  $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$ . Par suite, la quantité scalaire  $S$  représente le volume de cette figure.

En particulier, la relation

$$(\mathfrak{A} [\mathfrak{B} \mathfrak{C}]) = 0$$

exprime que les trois vecteurs sont *complanaires*.

Donc, elle est équivalente à la relation

$$\alpha \mathfrak{A} + \beta \mathfrak{B} + \gamma \mathfrak{C} = 0.$$

### Courbes gauches.

§ 5. Une courbe de l'espace est le lieu des points  $P$  dont les coordonnées cartésiennes  $x, y, z$  sont des fonctions continues d'une variable  $t$ ; nous supposons ces fonctions développables par la formule de TAYLOR aux environs de toute valeur  $t$  comprise dans un certain intervalle, sauf de certaines valeurs isolées.

Soient, de nouveau,  $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{B}_1, \mathfrak{C}_1$  des vecteurs unité ayant la direction des axes  $OX, OY, OZ$  de sorte que  $\mathfrak{C}_1 = [\mathfrak{A}_1 \mathfrak{B}_1]$ .

Soit  $\mathfrak{F}$  le vecteur  $OP$ . Alors on a

$$\mathfrak{F} = x\mathfrak{A}_1 + y\mathfrak{B}_1 + z\mathfrak{C}_1.$$

Joignons le point  $P$  à un point voisin  $P^*$ , pris sur la courbe, défini par la valeur  $t + h$  du paramètre  $t$ . Soit  $\mathfrak{G}_1$  un vecteur unité ayant la direction  $PP^*$ . On aura

$$\mathfrak{F}^* = \mathfrak{F} + G\mathfrak{G}_1,$$

d'où l'on trouve

$$\lim_{(h=0)} \frac{\mathfrak{F}^* - \mathfrak{F}}{h} = \mathfrak{G}_1 \lim_{(h=0)} \frac{G}{h}.$$

Puisque le quotient  $G:h$  tend vers la dérivée de l'arc  $s$ , on obtient

$$\mathfrak{F}' = \frac{d\mathfrak{F}}{dt} = \mathfrak{G}_1 \frac{ds}{dt}.$$

Le vecteur  $\mathfrak{F}'$  a visiblement la direction de la *tangente* en  $P$ .

En particulier, si le paramètre  $t$  est l'arc de la courbe, le vecteur unité de la tangente est défini par

$$\mathfrak{T}_1 = \frac{d\mathfrak{F}}{ds} \dots \dots \dots (1)$$

Soit  $\mathfrak{H}$  le vecteur  $OQ$  d'un point  $Q (\xi, \eta, \zeta)$  de la tangente; on aura

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{F} + \lambda \mathfrak{F}'.$$

Cela revient à

$$(\xi - x - \lambda x')\mathfrak{A}_1 + (\eta - y - \lambda y')\mathfrak{B}_1 + (\zeta - z - \lambda z')\mathfrak{C}_1 = 0,$$

équation qu'on ne peut vérifier qu'en posant

$$\xi - x - \lambda x' = 0,$$

$$\eta - y - \lambda y' = 0,$$

$$\zeta - z - \lambda z' = 0.$$

Par suite, on trouve

$$\frac{\xi - x}{x'} = \frac{\eta - y}{y'} = \frac{\zeta - z}{z'} \dots \dots \dots (2)$$

Ce sont les équations de la tangente.

§ 6. Menons un plan par la tangente en  $P$  et le point  $P^*$ , correspondant au paramètre  $t + h$ .

Soit  $Q$  un point quelconque de ce plan.

Représentons par  $\mathfrak{G}$  et  $\mathfrak{H}$  les vecteurs  $PP^*$  et  $PQ$ .

Puisque la tangente en  $P$  a la direction du vecteur  $\mathfrak{F}'$ , on aura

$$(\mathfrak{H} [\mathfrak{F}' \mathfrak{G}]) = 0.$$

Il est visible qu'on peut poser

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{F}^* - \mathfrak{F} = h \mathfrak{F}' + \frac{1}{2} h^2 \mathfrak{F}'' + \frac{1}{6} h^3 \mathfrak{F}''' + \frac{1}{24} h^4 \mathfrak{H}.$$

Donc, on obtient

$$[\mathfrak{F}' \mathfrak{G}] = h [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}'] + \frac{1}{2} h^2 [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}''] + \frac{1}{6} h^3 [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}'''] + \frac{1}{24} h^4 [\mathfrak{F}' \mathfrak{H}]$$

Parce que

$$(\mathfrak{H} [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}']) = 0,$$

on trouve, en écartant le facteur  $\frac{1}{2} h^2$ ,

$$(\mathfrak{H} [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}''']) + \frac{1}{3} h (\mathfrak{H} [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}''']) + \frac{1}{12} h^2 (\mathfrak{H} [\mathfrak{F}' \mathfrak{H}]) = 0.$$

Lorsque le point  $P^*$  tend vers  $P$ , le plan  $PP^*Q$  tend vers une position limite, celle du plan défini par l'équation

$$(\mathfrak{H} [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}'']) = 0.$$

C'est le *plan osculateur* en  $P$ .

Nous venons de trouver que le plan osculateur est déterminé par les deux vecteurs  $\mathfrak{F}'$  et  $\mathfrak{F}''$ .

Il est clair qu'on peut écrire

$$\mathfrak{H} = \lambda \mathfrak{F}' + \mu \mathfrak{F}'',$$

équation qui entraîne les trois relations

$$\xi - x = \lambda x' + \mu x'',$$

$$\eta - y = \lambda y' + \mu y'',$$

$$\zeta - z = \lambda z' + \mu z''.$$

On en déduit l'équation du plan osculateur:

$$\begin{vmatrix} \xi - x & x' & x'' \\ \eta - y & y' & y'' \\ \xi - z & z' & z'' \end{vmatrix} = 0 \dots \dots \dots (3)$$

§ 7. Le plan osculateur sera indéterminé si les vecteurs  $\mathfrak{F}'$  et  $\mathfrak{F}''$  ont même direction.

Alors on aura  $\mathfrak{F}'' = \lambda \mathfrak{F}'$ , et par suite

$$(\mathfrak{S} [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}'']) = \lambda (\mathfrak{S} [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}']) = 0.$$

En appliquant de nouveau la formule de *Taylor*, on arrive maintenant à l'équation

$$(\mathfrak{S} [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}''']) = 0.$$

Il est visible que la condition  $\mathfrak{F}'' = \lambda \mathfrak{F}'$  définit un point où la tangente a trois points consécutifs en commun avec la courbe.

Convenons de dire que la courbe y a une *inflexion linéaire*.

Puisque la condition  $\mathfrak{F}'' = \lambda \mathfrak{F}'$  équivaut aux équations

$$x' : x'' = y' : y'' = z' : z'', \quad \dots \dots \dots (4)$$

une courbe gauche ne possède, en général, pas d'inflexions linéaires.

Supposons que  $P^*$  soit un point d'intersection de la courbe avec le plan osculateur en  $P$ .

En appliquant de nouveau la formule de *Taylor*, on pourra remplacer l'équation

$$(\mathfrak{S} [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}'']) = 0$$

par celle-ci

$$(\mathfrak{F}''' [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}'']) + \frac{1}{4} h (\mathfrak{R} [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}'']) = 0.$$

Si l'on a

$$(\mathfrak{F}''' [\mathfrak{F}' \mathfrak{F}'']) = 0, \quad \dots \dots \dots (5)$$

on trouve  $h = 0$ .

Alors le plan osculateur de  $P$  aura quatre points consécutifs en commun avec la courbe.

Convenons de dire qu'elle y a une *inflexion planaire*.

Les inflexions planaires d'une courbe sont définies par la condition

$$\lambda \mathfrak{F}' + \mu \mathfrak{F}'' + \nu \mathfrak{F}''' = 0,$$

ce qui revient à

$$\begin{vmatrix} x' & y' & z' \\ x'' & y'' & z'' \\ x''' & y''' & z''' \end{vmatrix} = 0 \quad \dots \dots \dots (6)$$

§ 8. Dans ce qui suit, nous prendrons pour variable indépen-

dante l'arc  $s$  de la courbe. Alors on a, en premier lieu, pour le vecteur unité de la tangente

$$\mathfrak{T}_1 = \frac{d\mathfrak{F}}{ds} = \mathfrak{F}'_s.$$

Parce que la dérivée d'un vecteur unité est perpendiculaire à ce vecteur, le vecteur  $\mathfrak{F}'_s$  est perpendiculaire à la tangente. Mais nous savons que le vecteur  $\mathfrak{F}'_s$  appartient au plan osculateur; donc, il a la direction de l'intersection du plan osculateur avec le plan normal.

Par suite, la *normale principale* est définie par le vecteur  $\mathfrak{F}'_s$ .

Posons

$$\mathfrak{F}'_s = P \mathfrak{P}_1.$$

En vue d'obtenir la valeur du facteur  $P$ , considérons l'*indicatrice des tangentes*, c. à. d. la courbe sphérique, lieu de l'extrémité du vecteur variable  $\mathfrak{T}_1$  transféré de manière que son origine coïncide avec  $O$ . Il est clair que le vecteur  $\mathfrak{F}'_s$ , étant la dérivée de  $\mathfrak{T}_1$ , aura la direction de la tangente à l'indicatrice. Donc, on aura

$$P = \frac{d\sigma}{ds},$$

où  $\sigma$  désigne l'arc de l'indicatrice, ou, ce qui revient au même, l'angle que la tangente fait avec une direction fixe.

On sait que le quotient  $\varrho = ds : d\sigma$  est appelé le *rayon de courbure*.

Maintenant nous pouvons écrire

$$\frac{d\mathfrak{T}_1}{ds} = \frac{1}{\varrho} \mathfrak{P}_1 \dots \dots \dots (7)$$

§ 9. Introduisons le vecteur unité défini par

$$\mathfrak{B}_1 = [\mathfrak{P}_1 \mathfrak{T}_1] \dots \dots \dots (8)$$

C'est un vecteur perpendiculaire au plan osculateur de sorte qu'il a la direction de la *binormale*.

En vertu de la relation

$$(\mathfrak{B}_1 \mathfrak{T}_1) = 0,$$

on aura d'abord

$$(\mathfrak{B}_1 \mathfrak{T}'_1) + (\mathfrak{B}'_1 \mathfrak{T}_1) = 0.$$

Donc, en tenant compte de la relation

$$(\mathfrak{B}_1 \mathfrak{T}'_1) = \frac{1}{\varrho} (\mathfrak{B}_1 \mathfrak{P}_1) = 0,$$

nous aurons

$$(\mathfrak{B}'_1 \mathfrak{T}_1) = 0$$

Puisque le vecteur  $\mathfrak{B}'_1$  est perpendiculaire aux vecteurs  $\mathfrak{T}_1$  et  $\mathfrak{B}_1$ , il doit être proportionnel au vecteur  $\mathfrak{P}_1$ .

En considérant l'indicatrice des binormales, on trouve facilement que le module du vecteur  $\mathfrak{B}'_1$  est égal à  $\frac{d\beta}{ds}$ , où  $\beta$  désigne l'arc de l'indicatrice ou bien l'angle de deux binormales consécutives.

Appelons, comme il est d'usage,  $\tau = \frac{ds}{d\beta}$  le *rayon de torsion*. Alors nous avons la relation

$$\frac{d\mathfrak{B}_1}{ds} = \frac{1}{\tau} \mathfrak{P}_1 \dots \dots \dots (9)$$

§ 10. En différentiant l'équation

$$\mathfrak{P}_1 = [\mathfrak{T}_1, \mathfrak{B}_1]$$

nous trouvons

$$\mathfrak{P}'_1 = [\mathfrak{T}'_1, \mathfrak{B}_1] + [\mathfrak{T}_1, \mathfrak{B}'_1],$$

ou, tenant compte des équations (7) et (9),

$$\mathfrak{P}'_1 = \frac{1}{\varrho} [\mathfrak{P}_1, \mathfrak{B}_1] + \frac{1}{\tau} [\mathfrak{T}_1, \mathfrak{P}_1].$$

On en déduit finalement la relation

$$\frac{d\mathfrak{P}_1}{ds} = -\frac{1}{\varrho} \mathfrak{T}_1 - \frac{1}{\tau} \mathfrak{B}_1 \dots \dots \dots (10)$$

Si l'on introduit les cosinus des angles que font la tangente, la binormale et la normale principale avec les axes d'un système cartésien, on tire des *formules fondamentales* (7), (9) et (10) les formules bien connues de *Frenet*.

## Surfaces.

### Plans tangents.

§ 11. Si, dans la formule

$$\mathfrak{F} = x\mathfrak{A}_1 + y\mathfrak{B}_1 + z\mathfrak{C}_1,$$

on suppose que  $x, y, z$  dépendent de deux paramètres  $u$  et  $v$ , le vecteur  $\mathfrak{F}$  définit une surface.

On peut, d'une infinité de manières, établir entre  $u$  et  $v$  une dépendance propre à définir une courbe, et cela de telle façon qu'à un certain couple  $(u, v)$  il corresponde toujours le même point  $P$  de la surface.

Posons

$$u = \varphi(t), \quad v = \psi(t).$$

La tangente à la courbe correspondante est déterminée par le vecteur

$$\frac{d\mathfrak{F}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial u} \frac{du}{dt} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v} \frac{dv}{dt} = \mathfrak{F}_u u' + \mathfrak{F}_v v'.$$

Il résulte de cette relation que toutes les tangentes à la surface en un point  $P$  sont situées dans le plan défini par les vecteurs  $\mathfrak{F}_u$  et  $\mathfrak{F}_v$  (*plan tangent*).

Ces vecteurs ont visiblement la direction des tangentes en  $P$  aux courbes  $u = \text{const.}$  et  $v = \text{const.}$

Soit  $Q$  un point quelconque du plan tangent,  $\mathfrak{S} = OQ$  son vecteur. On aura

$$\mathfrak{S} - \mathfrak{F} = \lambda \mathfrak{F}_u + \mu \mathfrak{F}_v,$$

équation dont on déduit facilement l'équation du plan tangent, savoir

$$\begin{vmatrix} \xi - x & x_u & x_v \\ \eta - y & y_u & y_v \\ \zeta - z & z_u & z_v \end{vmatrix} = 0 \dots \dots \dots (11)$$

### Surfaces réglées. Développables.

§ 12. Supposons que les vecteurs  $\mathfrak{G}$  et  $\mathfrak{S}_1$  dépendent d'une variable  $v$ .

Alors le vecteur  $\mathfrak{F}$  défini par la relation

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{G} + u \mathfrak{S}_1 \dots \dots \dots (12)$$

représente une *surface réglée*, ayant pour directrice la courbe  $\mathfrak{G} = g(v)$ .

En donnant à  $v$  une valeur fixe, on obtient les vecteurs des points d'une génératrice. Le paramètre  $u$  mesure le segment qu'il faut porter sur la génératrice, à partir du point de la directrice, pour obtenir le point correspondant  $P$ .

Le plan tangent en  $P$  est déterminé par les vecteurs

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial u} = \mathfrak{S}_1 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v} = \mathfrak{G}' + u \mathfrak{S}_1'.$$

Supposons que le point  $P$  décrive la génératrice correspondante

à une certaine valeur de  $v$ , de sorte que les dérivées  $\mathfrak{G}'$  et  $\mathfrak{S}_1'$  sont constantes. Alors le plan tangent tournera, en général, autour de la génératrice.

§ 13. Cherchons en quels cas ce plan reste invariable, si le point de contact décrit une génératrice.

D'abord, si l'on a  $\mathfrak{G}' = 0$ , le vecteur  $\mathfrak{F}_v$  aura la direction du vecteur  $\mathfrak{S}_1'$ , de sorte que les plans tangents de tous les points d'une génératrice coïncident.

C'est le cas d'une *surface conique* dont le sommet est déterminé par  $\mathfrak{G} = \text{const.}$

Si  $\mathfrak{S}_1' = 0$ , le plan tangent est déterminé par les vecteurs  $\mathfrak{G}'$  et  $\mathfrak{S}_1$ . Parce que  $\mathfrak{S}_1$  a une direction constante, on a affaire à une *surface cylindrique*, ayant pour directrice la courbe  $\mathfrak{G}$ .

Finalement, il nous faut considérer le cas où les vecteurs  $\mathfrak{G}'$ ,  $\mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{S}_1'$  sont *complanaires*, de sorte que le plan tangent, étant déterminé par les vecteurs  $\mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{S}_1'$ , est indépendant du valeur de  $u$ .

Soit alors

$$\mathfrak{G}' = \lambda \mathfrak{S}_1 + \mu \mathfrak{S}_1' \dots \dots \dots (13)$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  seront des fonctions de  $v$ .

En différentiant l'équation (12)

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{G} + u \mathfrak{S}_1$$

par rapport à la variable  $v$ , on obtient

$$\mathfrak{F}' = \mathfrak{G}' + u \mathfrak{S}_1',$$

ou, en tenant compte de (13),

$$\mathfrak{F}' = \lambda \mathfrak{S}_1 + (u + \mu) \mathfrak{S}_1'.$$

Considérons maintenant, sur la surface, la courbe définie par la condition

$$\mu + u = 0.$$

Pour ses points  $P_0$  on a

$$\mathfrak{F}_0' = \lambda \mathfrak{S}_1 \quad \text{et} \quad \mathfrak{F}_0'' = \lambda \mathfrak{S}_1' + \lambda' \mathfrak{S}_1.$$

Donc, au lieu de déterminer le plan tangent par les vecteurs  $\mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{S}_1'$ , on peut le définir par les vecteurs  $\mathfrak{F}_0'$  et  $\mathfrak{F}_0''$ . Cela revient à dire que le plan tangent coïncide avec le plan osculateur de la courbe qui est le lieu des points  $P_0$ .

Par suite, toute surface réglée dont le plan tangent reste inva-

riable si le point de contact parcourt une génératrice, peut être engendrée par les tangentes d'une certaine courbe gauche (*arête de rebroussement*).

C'est une *surface développable*.

Soit donnée la courbe gauche définie par  $\mathfrak{F} = f(s)$ .

Il est visible que la surface réglée, lieu de ses tangentes, est déterminée par

$$\mathfrak{F} + u \mathfrak{F}'.$$

Le plan tangent de cette surface contient les vecteurs  $\mathfrak{F}' + u \mathfrak{F}''$  et  $\mathfrak{F}'$ . Donc, c'est le plan osculateur.

§ 14. Considérons le produit

$$S = (\mathfrak{G}' [\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_1']) \dots \dots \dots (14)$$

S'il est nul, la surface réglée sera développable; s'il ne s'évanouit pas, on aura une surface gauche.

Examinons le *lieu des binormales* de la courbe  $\mathfrak{F} = f(s)$ .

Cette surface est définie par

$$\mathfrak{F} + u \mathfrak{B}_1 \dots \dots \dots (15)$$

On aura

$$S = (\mathfrak{F}' [\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_1']) = \frac{1}{r} (\mathfrak{T}_1 [\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_1]) = \frac{1}{r} (\mathfrak{T}_1 \mathfrak{T}_1) = \frac{1}{r}.$$

Donc, le lieu des binormales est une *surface gauche*.

De même, les *normales principales* d'une courbe gauche engendrent une *surface gauche*.

En effet, puisque cette surface est définie par

$$\mathfrak{F} + u \mathfrak{B}_1, \dots \dots \dots (16)$$

on trouve

$$S = (\mathfrak{F}' [\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_1']) = - \left( \mathfrak{T}_1 \left[ \mathfrak{B}_1 \left( \frac{\mathfrak{T}_1}{\varrho} + \frac{\mathfrak{B}_1}{r} \right) \right] \right) = - \frac{1}{\varrho} (\mathfrak{T}_1 \mathfrak{B}_1) + \frac{1}{r} (\mathfrak{T}_1 \mathfrak{T}_1) = \frac{1}{r}.$$

### Surface polaire.

§ 15. Soit  $M$  un point quelconque dans le plan normal de la courbe  $\mathfrak{F} = f(s)$ ,  $\mathfrak{M}$  le vecteur  $OM$ .

En exprimant que le vecteur  $PM$  est perpendiculaire à la tangente, on aura la relation

$$(\mathfrak{M} - \mathfrak{F}) \mathfrak{T}_1 = 0. \dots \dots \dots (17)$$

Représentons ce produit scalaire par  $\varphi(s)$ .

Si  $M$  est un point de l'intersection du plan normal de  $P$  avec le plan normal du point voisin, défini par la valeur  $s + h$  de l'arc, le vecteur  $\mathfrak{M}$  vérifie les équations

$$\varphi(s) = 0 \quad \text{et} \quad \varphi(s + h) = 0.$$

En faisant tendre vers zéro l'accroissement  $h$ , on arrive aux équations

$$\varphi(s) = 0 \quad \text{et} \quad \varphi'(s) = 0.$$

Donc, le vecteur d'un point  $M$  de la caractéristique du plan normal, ou *droite polaire*, doit satisfaire à l'équation qu'on obtient en différentiant, par rapport à  $s$ , la relation (15).

On trouve

$$\frac{1}{\varrho}((\mathfrak{M} - \mathfrak{F}) \mathfrak{P}_1) - (\mathfrak{T}_1 \mathfrak{T}_1) = 0,$$

ou

$$((\mathfrak{M} - \mathfrak{F}) \mathfrak{P}_1) = \varrho \dots \dots \dots (18)$$

De cette équation, il résulte que la projection orthogonale du vecteur  $PM$  sur la normale principale est égale à  $\varrho$ , de sorte que la droite polaire est perpendiculaire à la normale principale; donc, elle est parallèle à la binormale.

La surface réglée engendrée par les droites polaires est donc définie par

$$\mathfrak{M} \equiv \mathfrak{F} + \varrho \mathfrak{P}_1 + u \mathfrak{B}_1 \dots \dots \dots (19)$$

Il va sans dire que cette *surface polaire* est *développable*.

Pour le vérifier, appliquons (14).

On aura

$$\mathfrak{G}' = \mathfrak{F}' + \varrho \mathfrak{P}_1' + \varrho' \mathfrak{P}_1 = \mathfrak{T}_1 - \mathfrak{T}_1 - \frac{\varrho}{r} \mathfrak{B}_1 + \varrho' \mathfrak{P}_1,$$

$$S = \frac{1}{r} \left( (\varrho' \mathfrak{P}_1 - \frac{\varrho}{r} \mathfrak{B}_1) [\mathfrak{B}_1 \mathfrak{P}_1] \right) = \frac{\varrho'}{r} (\mathfrak{P}_1 \mathfrak{T}_1) - \frac{\varrho}{r^2} (\mathfrak{B}_1 \mathfrak{T}_1) = 0.$$

Donc, les droites polaires sont les tangentes d'une certaine courbe, l'*arête de rebroussement* de la développable.

Parce qu'on a

$$\mathfrak{M}' = -\frac{\varrho}{r} \mathfrak{B}_1 + \varrho' \mathfrak{P}_1 + u \mathfrak{B}_1' = -\frac{\varrho}{r} \mathfrak{B}_1 + (\varrho' r + u) \mathfrak{B}_1',$$

on obtient l'arête de rebroussement en posant  $u = -\varrho' r$  (comp. avec § 13).

Donc, cette courbe est déterminée par

$$\mathfrak{M} \equiv \mathfrak{T} + \varrho \mathfrak{P}_1 - \varrho' \tau \mathfrak{B}_1 \dots \dots \dots (20)$$

Il est clair qu'elle est en même temps le *lieu des centres des sphères osculatrices* de la courbe  $\mathfrak{T}$ .

§ 16. La tangente à cette courbe est définie par

$$\mathfrak{M}' \equiv \mathfrak{T}_1 + \varrho' \mathfrak{P}_1 + \varrho \left( -\frac{\mathfrak{T}_1}{\varrho} - \frac{\mathfrak{B}_1}{\tau} \right) - (\varrho' \tau)' \mathfrak{B}_1 - \varrho' \mathfrak{P}_1,$$

ou bien

$$\mathfrak{M}' \equiv - \left\{ \frac{\varrho}{\tau} + (\varrho' \tau)' \right\} \mathfrak{B}_1 \dots \dots \dots (21)$$

Cette expression montre, de nouveau, que la tangente est parallèle à la binormale.

Si la dérivée  $\mathfrak{M}'$  est constamment nulle, le lieu des sphères osculatrices se réduit à un point.

Donc, les *courbes sphériques* sont caractérisées par la relation

$$\frac{\varrho}{\tau} + (\varrho' \tau)' = 0 \dots \dots \dots (22)$$

Désignons par  $s^*$  l'arc, par  $\mathfrak{T}_1^*$ ,  $\mathfrak{B}_1^*$ ,  $\mathfrak{P}_1^*$  les vecteurs fondamentaux de la courbe  $\mathfrak{M}$ . Tenant compte de la relation

$$\frac{d\mathfrak{M}}{ds} = \mathfrak{T}_1^* \frac{ds^*}{ds},$$

on déduit de (21)

$$\frac{ds^*}{ds} = - \left\{ \frac{\varrho}{\tau} + (\varrho' \tau)' \right\} \dots \dots \dots (23)$$

pourvu qu'on pose

$$\mathfrak{T}_1^* = \mathfrak{B}_1 \dots \dots \dots (24)$$

Si, pour abrégér, nous écrivons

$$\frac{ds^*}{ds} = \sigma,$$

nous aurons, en vue de (7),

$$\mathfrak{P}_1^* = \varrho^* \frac{d\mathfrak{T}_1^*}{ds^*} = \frac{\varrho^*}{\sigma} \frac{d\mathfrak{B}_1}{ds} = \frac{\varrho^*}{\sigma \tau} \mathfrak{P}_1 \dots \dots \dots (25)$$

Posons

$$\mathfrak{P}_1^* = - \mathfrak{P}_1 \dots \dots \dots (26)$$

Alors, il résulte de (25)

$$\varrho^* = -\sigma r \dots \dots \dots (27)$$

Puis, il suit de

$$\mathfrak{B}_1^* = [\mathfrak{A}_1^* \mathfrak{T}_1^*] = -[\mathfrak{A}_1, \mathfrak{B}_1]$$

qu'il faut écrire

$$\mathfrak{B}_1^* = \mathfrak{T}_1 \dots \dots \dots (28)$$

En appliquant (9), on trouve

$$\mathfrak{B}_1^* = r^* \frac{d\mathfrak{B}_1^*}{ds^*} = \frac{r^*}{\sigma} \frac{d\mathfrak{T}_1}{ds} = \frac{r^*}{\sigma \varrho} \mathfrak{A}_1 \dots \dots \dots (29)$$

et, par suite,

$$r^* = -\sigma \varrho \dots \dots \dots (30)$$

Finalement on obtient la relation

$$\varrho \varrho^* = r r^* \dots \dots \dots (31)$$

### Courbes sur une surface. Notations.

§ 17. Considérons, sur la surface  $\mathfrak{F} = f(u, v)$ , la courbe définie par  $u = \varphi(t)$ ,  $v = \psi(t)$ .

Il est clair qu'on aura

$$\left( \frac{d\mathfrak{F}}{dt} \frac{d\mathfrak{F}}{dt} \right) = \left( \frac{ds}{dt} \right)^2.$$

En désignant par  $|\mathfrak{A}|$  le tenseur du vecteur  $\mathfrak{A}$ , nous pourrions écrire

$$\left( \frac{ds}{dt} \right)^2 = \left| \frac{d\mathfrak{F}}{dt} \right|^2 = \left| \mathfrak{F}_u u' + \mathfrak{F}_v v' \right|^2 = \left| \mathfrak{F}_u \right|^2 u'^2 + 2(\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v) u' v' + \left| \mathfrak{F}_v \right|^2 v'^2.$$

Pour abréger, posons

$$\left| \mathfrak{F}_u \right|^2 = E, \quad (\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v) = F, \quad \left| \mathfrak{F}_v \right|^2 = G \dots \dots \dots (32)$$

Alors nous aurons la *forme fondamentale*

$$ds^2 = E du^2 + 2 F du dv + G dv^2 \dots \dots \dots (33)$$

Parce qu'on obtient, par différentiation,

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_u &= x_u \mathfrak{A}_1 + y_u \mathfrak{B}_1 + z_u \mathfrak{C}_1, \\ \mathfrak{F}_v &= x_v \mathfrak{A}_1 + y_v \mathfrak{B}_1 + z_v \mathfrak{C}_1, \end{aligned}$$

les quantités scalaires  $E$ ,  $F$ ,  $G$  vérifient les relations

$$\left. \begin{aligned} E &= x_u^2 + y_u^2 + z_u^2, \\ F &= x_u x_v + y_u y_v + z_u z_v, \\ G &= x_v^2 + y_v^2 + z_v^2. \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (34)$$

Pour les *lignes coordonnées*  $v = \text{const.}$  et  $u = \text{const.}$  on aura  $ds_1^2 = E du^2$  et  $ds_2^2 = G dv^2$ .

En prenant  $s_1$  et  $s_2$  pour nouvelles variables, on aura la relation

$$ds^2 = ds_1^2 + 2E^{\frac{1}{2}}F^{\frac{1}{2}}ds_1ds_2 + ds_2^2 \dots \dots \dots (35)$$

où  $E$ ,  $F$ ,  $G$  sont maintenant des fonctions de  $s_1$  et  $s_2$ .

Il s'ensuit que les lignes coordonnées formeront un *réseau orthogonal* si l'on a

$$F = 0 \dots \dots \dots (36)$$

Considérons deux courbes tracées sur la surface, définies par  $\mathfrak{F} = f(s)$  et  $\mathfrak{F} = \varphi(\sigma)$ , où  $s$  et  $\sigma$  représentent les arcs de ces lignes. Soit enfin  $\theta$  l'angle qu'elles font entre elles.

On aura visiblement

$$\left( \frac{d\mathfrak{F}}{ds} \frac{d\mathfrak{F}}{d\sigma} \right) = \cos \theta,$$

ou

$$\cos \theta = \left( \left( \mathfrak{F}_u \frac{du}{ds} + \mathfrak{F}_v \frac{dv}{ds} \right) \left( \mathfrak{F}_u \frac{du}{d\sigma} + \mathfrak{F}_v \frac{dv}{d\sigma} \right) \right),$$

ou bien

$$ds d\sigma \cos \theta = E du du + F (du dv + dv du) + G dv dv \dots (37)$$

§ 18. Pour définir la *normale* à la surface on peut considérer le produit vectoriel

$$\mathfrak{N} = [\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v] \dots \dots \dots (38)$$

On aura

$$\mathfrak{N} = [x_u \mathfrak{A}_1 + y_u \mathfrak{B}_1 + z_u \mathfrak{C}_1] (x_v \mathfrak{A}_1 + y_v \mathfrak{B}_1 + z_v \mathfrak{C}_1),$$

ou bien

$$\mathfrak{N} = (x_u y_v - x_v y_u) \mathfrak{C}_1 + (y_u z_v - y_v z_u) \mathfrak{A}_1 + (z_u x_v - z_v x_u) \mathfrak{B}_1.$$

On en déduit

$$|\mathfrak{N}|^2 = \Sigma (x_u y_v - x_v y_u)^2 = (\Sigma x_u^2) (\Sigma x_v^2) - (\Sigma x_u x_v)^2 = EG - F^2.$$

Donc, si l'on pose

$$EG - F^2 = H^2 \quad \dots \quad (39)$$

on aura

$$\mathfrak{N} = H \mathfrak{N}_1 \quad \dots \quad (40)$$

Si l'on différencie les relations

$$(\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_u) = 0 \quad \text{et} \quad (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_v) = 0,$$

on trouve

$$\begin{cases} (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_{uu}) + (\mathfrak{N}_{1u} \mathfrak{F}_u) = 0, & (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_{uv}) + (\mathfrak{N}_{1u} \mathfrak{F}_v) = 0, \\ (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_{uv}) + (\mathfrak{N}_{1v} \mathfrak{F}_u) = 0, & (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_{vv}) + (\mathfrak{N}_{1v} \mathfrak{F}_v) = 0. \end{cases}$$

Posons, pour abréger,

$$(\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_{uu}) = L, \quad (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_{uv}) = M, \quad (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_{vv}) = N \quad \dots \quad (41)$$

Alors on aura encore

$$\begin{cases} (\mathfrak{N}_{1u} \mathfrak{F}_u) = -L, & (\mathfrak{N}_{1u} \mathfrak{F}_v) = -M, \\ (\mathfrak{N}_{1v} \mathfrak{F}_u) = -M, & (\mathfrak{N}_{1v} \mathfrak{F}_v) = -N. \end{cases} \quad \dots \quad (42)$$

Remarquons encore la transformation suivante.

On a

$$L = (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_{uu}) = \frac{1}{H} (\mathfrak{N} \mathfrak{F}_{uu}) = \frac{1}{H} (\mathfrak{F}_{uu} [\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v]).$$

Or, on peut écrire

$$\begin{aligned} (\mathfrak{F}_{uu} [\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v]) &= (x_{uu} \mathfrak{N}_1 + y_{uu} \mathfrak{B}_1 + z_{uu} \mathfrak{C}_1) ((y_u z_v) \mathfrak{N}_1 + (z_u x_v) \mathfrak{B}_1 + \\ &\quad + (x_u y_v) \mathfrak{C}_1) = x_{uu} (y_u z_v) + y_{uu} (z_u x_v) + z_{uu} (x_u y_v). \end{aligned}$$

Par suite, on obtient

$$L = \begin{vmatrix} x_{uu} & x_u & x_v \\ y_{uu} & y_u & y_v \\ z_{uu} & z_u & z_v \end{vmatrix} : H \quad \dots \quad (43)$$

D'une manière analogue, on arrive aux relations

$$M = \begin{vmatrix} x_{uv} & x_u & x_v \\ y_{uv} & y_u & y_v \\ z_{uv} & z_u & z_v \end{vmatrix} : H \quad \dots \quad (44) \quad \text{et} \quad N = \begin{vmatrix} x_{vv} & x_u & x_v \\ y_{vv} & y_u & y_v \\ z_{vv} & z_u & z_v \end{vmatrix} : H \quad \dots \quad (45)$$

§ 19. Parce que les vecteurs  $\mathfrak{N}_{1u}$  et  $\mathfrak{N}_{1v}$  sont perpendiculaires à  $\mathfrak{N}_1$ , de sorte qu'ils appartiennent au plan tangent, on pourra poser

$$\mathfrak{N}_{1u} = \lambda \mathfrak{F}_u + \mu \mathfrak{F}_v$$

et

$$\mathfrak{N}_{1v} = \varrho \mathfrak{F}_u + \sigma \mathfrak{F}_v,$$

où  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\varrho$ ,  $\sigma$  sont des fonctions de  $u$  et  $v$ .

De la première de ces relations, on déduit, par multiplication scalaire avec  $\mathfrak{F}_u$  et  $\mathfrak{F}_v$ , le couple

$$\begin{aligned} (\mathfrak{N}_{1u} \mathfrak{F}_u) &= \lambda |\mathfrak{F}_u|^2 + \mu (\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v), \\ (\mathfrak{N}_{1u} \mathfrak{F}_v) &= \lambda (\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v) + \mu |\mathfrak{F}_v|^2. \end{aligned}$$

Donc on a le système

$$\begin{aligned} \mathfrak{N}_{1u} &= \lambda \mathfrak{F}_u + \mu \mathfrak{F}_v, \\ -L &= \lambda E + \mu F, \\ -M &= \lambda F + \mu G. \end{aligned}$$

En éliminant  $\lambda$  et  $\mu$ , on trouve facilement

$$H^2 \mathfrak{N}_{1u} = (FM - GL) \mathfrak{F}_u + (FL - EM) \mathfrak{F}_v \dots \dots (46)$$

D'une manière analogue, on aura

$$H^2 \mathfrak{N}_{1v} = (FN - GM) \mathfrak{F}_u + (FM - EN) \mathfrak{F}_v \dots \dots (47)$$

### Courbure des lignes tracées sur une surface.

§ 20. Considérons une courbe définie par les relations  $u = \varphi(s)$ ,  $v = \psi(s)$ , où  $s$  désigne l'arc.

Soit  $\theta$  l'angle que fait la normale principale à la courbe avec la normale à la surface. On aura visiblement

$$\cos \theta = (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{P}_1) = \varrho (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{T}_1') = \varrho (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}'').$$

Or, on a

$$\frac{d^2 \mathfrak{F}}{ds^2} = \mathfrak{F}_{uu} u'^2 + 2 \mathfrak{F}_{uv} u' v' + \mathfrak{F}_{vv} v'^2 + \mathfrak{F}_u u'' + \mathfrak{F}_v v''.$$

Puisque

$$(\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_u) = 0 \quad \text{et} \quad (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{F}_v) = 0,$$

on trouve

$$\cos \theta = \varrho (L u'^2 + 2 M u' v' + N v'^2),$$

ou bien

$$\frac{\cos \theta}{\varrho} = \frac{L du^2 + 2 M du dv + N dv^2}{E du^2 + 2 F du dv + G dv^2} \dots \dots \dots (48)$$

D'après cette formule bien connue, il suffit d'étudier les rayons de courbure des sections de la surface avec les plans menés par la normale (*sections normales*).

§ 21. Considérons une telle section normale. On a d'abord

$$\frac{1}{\varrho} = \left( \mathfrak{N}_1 \frac{d^2 \mathfrak{F}}{ds^2} \right) \dots \dots \dots (49)$$

Or, on trouve, en différentiant l'équation

$$\left( \mathfrak{N}_1 \frac{d \mathfrak{F}}{ds} \right) = 0,$$

la relation

$$\left( \mathfrak{N}_1 \frac{d^2 \mathfrak{F}}{ds^2} \right) + \left( \frac{d \mathfrak{N}_1}{ds} \frac{d \mathfrak{F}}{ds} \right) = 0.$$

Par suite, on obtient

$$\frac{1}{\varrho} = - \left( \frac{d \mathfrak{N}_1}{ds} \frac{d \mathfrak{F}}{ds} \right) \dots \dots \dots (50)$$

Soit  $w$  un paramètre dont dépend la position du plan mené par la normale, de sorte que  $\varrho = f(w)$ .

Il est clair que  $\mathfrak{N}_1$  ne dépend pas de  $w$ . Donc, on aura  $\frac{d \mathfrak{N}_1}{dw} = 0$

et 
$$\frac{d^2 \mathfrak{N}_1}{dw ds} = 0 \dots \dots \dots (51)$$

Pour un *maximum* ou *minimum* de  $\varrho$  on aura

$$\frac{d}{dw} \left( \frac{1}{\varrho} \right) = 0.$$

En tenant compte de (50) on peut remplacer cette condition par

$$\left( \frac{d^2 \mathfrak{N}_1}{ds dw} \frac{d \mathfrak{F}}{ds} \right) + \left( \frac{d \mathfrak{N}_1}{ds} \frac{d^2 \mathfrak{F}}{ds dw} \right) = 0.$$

Eu regard à (51), on aura donc pour les valeurs extrêmes de  $\varrho$

$$\left( \frac{d \mathfrak{N}_1}{ds} \frac{d^2 \mathfrak{F}}{dw ds} \right) = 0 \dots \dots \dots (52)$$

En différentiant, on tire de

$$\left| \frac{d \mathfrak{F}}{ds} \right|^2 = 1 \quad \text{et} \quad \left( \mathfrak{N}_1 \frac{d \mathfrak{F}}{ds} \right) = 0$$

encore les relations

$$\left( \frac{d\mathfrak{F}}{ds} \frac{d^2\mathfrak{F}}{dw ds} \right) = 0 \dots\dots\dots (53)$$

et

$$\left( \mathfrak{N}_1 \frac{d^2\mathfrak{F}}{dw ds} \right) = 0 \dots\dots\dots (54)$$

dont la seconde exprime que le vecteur  $\frac{d^2\mathfrak{F}}{dw ds}$  appartient au plan tangent.

Finalement, il résulte des équations (52) et (53) que les vecteurs

$$\frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} \quad \text{et} \quad \frac{d\mathfrak{F}}{ds}$$

sont placés le long de la même tangente.

On a donc

$$\frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} = \mu \frac{d\mathfrak{F}}{ds} \dots\dots\dots (55)$$

et, en vertu de (50),

$$\frac{1}{\varrho} = -\mu \left| \frac{d\mathfrak{F}}{ds} \right|^2 = -\mu.$$

Par suite les *valeurs extrêmes* de  $\varrho$  sont caractérisées par la relation

$$\frac{d\mathfrak{F}}{ds} = -\varrho \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} \dots\dots\dots (56)$$

§ 22. L'équation (56) peut s'écrire dans la forme

$$\mathfrak{F}_u du + \mathfrak{F}_v dv = -\varrho (\mathfrak{N}_{1u} du + \mathfrak{N}_{1v} dv).$$

En effectuant la multiplication scalaire avec les vecteurs  $\mathfrak{F}_u$  et  $\mathfrak{F}_v$ , on trouve le couple

$$\begin{aligned} E du + F dv &= \varrho (L du + M dv), \\ F du + G dv &= \varrho (M du + N dv). \end{aligned}$$

En éliminant  $\varrho$ , on obtient la relation

$$\left| \begin{array}{cc} E du + F dv & L du + M dv \\ F du + G dv & M du + N dv \end{array} \right| = 0, \dots\dots\dots (57)$$

qui fait connaître les directions des tangentes dans les sections normales où  $\varrho$  est maximum ou minimum (*sections principales*).

En éliminant  $du : dv$ , on parvient à l'équation quadratique qui fournit les valeurs extrêmes de  $\varrho$ .

$$f(\varrho) \equiv \begin{vmatrix} L\varrho - E & M\varrho - F \\ M\varrho - F & N\varrho - G \end{vmatrix} = 0 \quad \dots \dots \dots (58)$$

Parce qu'on a

$$f(0) = EG - F^2 > 0 \quad \text{et} \quad f\left(\frac{E}{L}\right) = -\frac{(EM + FL)^2}{L^2} < 0,$$

les racines de (58) sont toujours réelles.

En les désignant par  $\varrho_1$  et  $\varrho_2$ , on a

$$\frac{d\mathfrak{N}_1}{ds_1} = -\frac{1}{\varrho_1} \frac{d\mathfrak{F}}{ds_1} \quad \text{et} \quad \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds_2} = -\frac{1}{\varrho_2} \frac{d\mathfrak{F}}{ds_2}.$$

On en déduit facilement la relation

$$\left( \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds_1} \frac{d\mathfrak{F}}{ds_2} \right) - \left( \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds_2} \frac{d\mathfrak{F}}{ds_1} \right) = \left( \frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1} \right) \left( \frac{d\mathfrak{F}}{ds_1} \frac{d\mathfrak{F}}{ds_2} \right).$$

Si l'on prend pour paramètres, au lieu de  $u$  et  $v$ , les arcs  $s_1$  et  $s_2$  des sections principales, les deux produits scalaires du premier membre auront la même valeur, parce qu'ils représentent tous les deux la nouvelle valeur de  $M$ . Donc les vecteurs  $\frac{d\mathfrak{F}}{ds_1}$  et  $\frac{d\mathfrak{F}}{ds_2}$  font entre eux un angle droit.

Les valeurs extrêmes du rayon de courbure se trouvent donc dans deux plans rectangulaires (*plans principaux*).

§ 23. Maintenant on a, en vertu de (50),

$$-\frac{1}{\varrho} = \left( \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} \frac{d\mathfrak{F}}{ds} \right) = \left( \left( \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial s_1} \frac{ds_1}{ds} + \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial s_2} \frac{ds_2}{ds} \right) \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_1} \frac{ds_1}{ds} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_2} \frac{ds_2}{ds} \right) \right). \quad (59)$$

Or, on a, en vue de (56),

$$\frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial s_1} = -\frac{1}{\varrho} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_1}.$$

On en déduit la relation

$$\left( \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial s_1} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_2} \right) = -\frac{1}{\varrho} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_1} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_2} \right) = 0.$$

D'une manière analogue, on trouve

$$\left( \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial s_2} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_1} \right) = 0.$$

Donc, l'équation (59) peut être remplacée par

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{\varrho_1} \left( \frac{ds_1}{ds} \right)^2 + \frac{1}{\varrho_2} \left( \frac{ds_2}{ds} \right)^2,$$

ou encore par la formule bien connue

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_1} + \frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_2} \dots \dots \dots (60)$$

En effet, on a  $ds^2 = ds_1^2 + ds_2^2$ , de sorte qu'on peut poser

$$\frac{ds_1}{ds} = \cos \varphi \quad \text{et} \quad \frac{ds_2}{ds} = \sin \varphi.$$

Par l'introduction des paramètres  $s_1$  et  $s_2$  l'équation (57) se change en

$$\begin{vmatrix} E^* ds_1 & , & L^* ds_1 + M^* ds_2 \\ G^* ds_2 & , & M^* ds_1 + N^* ds_2 \end{vmatrix} = 0.$$

Or, parce qu'elle doit fournir les directions principales représentées par  $ds_1 = 0$  et  $ds_2 = 0$ , il faut qu'on ait

$$M^* = 0.$$

Cela équivaut à la relation

$$\left( \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial s_1 \partial s_2} \left[ \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_1} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_2} \right] \right) = 0, \dots \dots \dots (61)$$

ou bien à

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial s_1 \partial s_2} = \lambda \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_1} + \mu \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s_2} \dots \dots \dots (62)$$

Il va sans dire que  $\lambda$  et  $\mu$  sont des fonctions de  $s_1$  et  $s_2$ .

## Lignes de courbure.

§ 24. Considérons, sur la surface  $\mathfrak{F} = f(u, v)$ , une courbe définie par  $u = \varphi(s)$ ,  $v = \psi(s)$ .

Les normales menées à la surface en tous les points de cette courbe forment une surface réglée

$$\mathfrak{F} + w \mathfrak{N}_1.$$

Elle sera une développable si les trois vecteurs  $\mathfrak{F}_s$ ,  $\mathfrak{N}_1$  et  $\mathfrak{N}_{1s}$  sont coplanaires.

Puisque les vecteurs  $\mathfrak{F}_s$  et  $\mathfrak{N}_{1s}$  sont perpendiculaires à  $\mathfrak{N}_1$ , cette condition peut être remplacée par

$$\frac{d\mathfrak{F}}{ds} = \mu \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} \dots \dots \dots (63)$$

Parce que cette relation a la même forme que l'équation (56), on en déduit que les valeurs du rapport  $du : dv$  auxquelles correspondent les développables engendrées par les normales à la surface, sont définies par l'équation (57).

Cela veut dire que les courbes homologues enveloppent les tangentes principales.

Elles se nomment les *lignes de courbure* de la surface, tandis que les développables qu'elles déterminent, sont appelées leurs *normales*.

En tenant compte des résultats obtenus dans le § 23, on peut caractériser les lignes de courbure par la relation

$$(\mathfrak{F}_{uv} [\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v]) = 0, \dots \dots \dots (64)$$

pourvu que ces courbes soient prises pour lignes coordonnées.

En effet, on retombe alors sur la condition

$$M = 0.$$

Il va sans dire que les lignes de courbure sont définies par la relation (57).

§ 25. Considérons maintenant *deux surfaces* et supposons que leur intersection soit ligne de courbure sur chacune d'elles.

On aura les relations

$$\frac{d\tilde{\mathfrak{F}}}{ds} = \mu \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} \quad \text{et} \quad \frac{d\tilde{\mathfrak{F}}^*}{ds} = \mu^* \frac{d\mathfrak{N}_1^*}{ds}.$$

Parce que

$$\frac{d\tilde{\mathfrak{F}}}{ds} = \frac{d\tilde{\mathfrak{F}}^*}{ds},$$

la relation évidente

$$\left( \mathfrak{N}_1 \frac{d\tilde{\mathfrak{F}}}{ds} \right) = 0$$

entraîne celle-ci

$$\left( \mathfrak{N}_1 \frac{d\mathfrak{N}_1^*}{ds} \right) = 0.$$

De même, on trouve

$$\left( \mathfrak{N}_1, \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} \right) = 0.$$

Par suite, on a

$$(\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_1^*) = \text{const.}$$

Cela signifie que les deux surfaces se coupent sous un *angle constant* tout le long de leur intersection (*Joachimsthal*).

Réciproquement, si deux surfaces se coupent sous le même angle en tous les points de leur intersection et si cette courbe est ligne de courbure pour l'une des surfaces, elle l'est aussi pour l'autre.

En effet, on a d'abord

$$(\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_1^*) = \text{const.}$$

et, par suite,

$$\left( \mathfrak{N}_1, \frac{d\mathfrak{N}_1^*}{ds} \right) + \left( \mathfrak{N}_1^*, \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} \right) = 0.$$

Or, de la relation

$$\frac{d\tilde{\gamma}}{ds} = \mu \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds}$$

on déduit

$$\left( \mathfrak{N}_1^*, \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} \right) = \frac{1}{\mu} \left( \mathfrak{N}_1^*, \frac{d\tilde{\gamma}}{ds} \right) = 0.$$

Donc, on aura

$$\left( \mathfrak{N}_1, \frac{d\mathfrak{N}_1^*}{ds} \right) = 0.$$

Parce qu'on a en outre

$$\left( \mathfrak{N}_1^*, \frac{d\mathfrak{N}_1}{ds} \right) = 0, \quad \left( \mathfrak{N}_1^*, \frac{d\tilde{\gamma}}{ds} \right) = 0 \quad \text{et} \quad \left( \mathfrak{N}_1, \frac{d\tilde{\gamma}}{ds} \right) = 0,$$

les deux vecteurs

$$\frac{d\tilde{\gamma}}{ds} \quad \text{et} \quad \frac{d\mathfrak{N}_1^*}{ds}$$

sont perpendiculaires aux vecteurs

$$\mathfrak{N}_1 \quad \text{et} \quad \mathfrak{N}_1^*.$$

Par suite, on a

$$\frac{d\tilde{\gamma}}{ds} = \lambda \frac{d\mathfrak{N}_1^*}{ds},$$

ce qui démontre la proposition.

§ 26. Considérons un *système triple orthogonal de surfaces*.  
Soit

$$\mathfrak{F} = f(u, v, w).$$

Supposons que les surfaces que l'on obtient en donnant successivement à  $u$ ,  $v$  et  $w$  des valeurs constantes, se coupent à angle droit tout le long de leurs courbes communes.

Alors on a visiblement

$$(\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v) = 0, \quad (\mathfrak{F}_v \mathfrak{F}_w) = 0, \quad (\mathfrak{F}_w \mathfrak{F}_u) = 0.$$

On en déduit, par différentiation, le système d'équations

$$\left. \begin{aligned} (\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_{vw}) + (\mathfrak{F}_v \mathfrak{F}_{uw}) &= 0, \\ (\mathfrak{F}_v \mathfrak{F}_{uw}) + (\mathfrak{F}_w \mathfrak{F}_{uv}) &= 0, \\ (\mathfrak{F}_w \mathfrak{F}_{uv}) + (\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_{vw}) &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Il en résulte qu'on a

$$(\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_{vw}) = 0, \quad (\mathfrak{F}_v \mathfrak{F}_{uw}) = 0, \quad (\mathfrak{F}_w \mathfrak{F}_{uv}) = 0.$$

Or, les trois relations

$$(\mathfrak{F}_w \mathfrak{F}_{uv}) = 0, \quad (\mathfrak{F}_w \mathfrak{F}_u) = 0, \quad (\mathfrak{F}_w \mathfrak{F}_v) = 0$$

montrent que les vecteurs

$$\mathfrak{F}_{uv}, \mathfrak{F}_u \text{ et } \mathfrak{F}_v$$

sont *complanaires*.

En conséquence, les intersections de deux surfaces  $u = \text{const.}$ ,  $v = \text{const.}$  avec une surface  $w = \text{const.}$  sont des lignes de courbure de la dernière surface.

Donc, les surfaces d'un système triple orthogonal se coupent suivant leurs lignes de courbure (DUPIN).

### Réseaux conjugués.

§ 27. Supposons que le réseau des lignes coordonnées  $u = \text{const.}$  et  $v = \text{const.}$  satisfasse à la condition

$$\mathfrak{F}_{uv} = \lambda \mathfrak{F}_u + \mu \mathfrak{F}_v \dots \dots \dots (65)$$

Elle fait voir que, tout le long d'une courbe  $u = \text{const.}$ , les vecteurs

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{F}_u, \quad \mathfrak{U}_v = \mathfrak{F}_{uv} \text{ et } \mathfrak{F}_v$$

sont *complanaires*.

Cela revient à dire que la surface

$$\mathfrak{F} + w \mathfrak{G} \quad (u = \text{const.})$$

est *développable*.

Les génératrices de cette développable sont visiblement les tangentes menées aux courbes  $v = \text{const.}$  en leurs intersections avec la directrice  $u = \text{const.}$

D'une manière analogue, la relation (65) entraîne que la développable circonscrite à la surface  $\mathfrak{F}$  le long d'une courbe  $v = \text{const.}$  est engendrée par les tangentes aux courbes  $u = \text{const.}$

Il y a donc réciprocité entre la direction de la tangente à la courbe de contact d'une développable circonscrite et la direction de la caractéristique du plan tangent à cette développable.

On l'exprime en énonçant que les courbes  $u = \text{const.}$  et  $v = \text{const.}$  constituent un *réseau conjugué*.

En particulier, un tel réseau consiste dans les lignes de courbure, puisqu'elles sont définies par les conditions

$$\mathfrak{F}_{uv} = \lambda \mathfrak{F}_u + \mu \mathfrak{F}_v \quad \text{et} \quad (\mathfrak{F}_u \mathfrak{F}_v) = 0$$

Il est visible que c'est le seul réseau conjugué orthogonal

§ 28. Nous venons de voir qu'un réseau conjugué est caractérisé par la relation (65). Il est clair qu'elle peut être remplacée par

$$(\mathfrak{F}_{uv} \mathfrak{N}_1) = 0 \quad \dots \dots \dots (66)$$

En vertu de cette équation, si l'on différentie les relations

$$(\mathfrak{F}_u \mathfrak{N}_1) = 0 \quad , \quad (\mathfrak{F}_v \mathfrak{N}_1) = 0,$$

on obtient le couple d'équations

$$(\mathfrak{F}_u \mathfrak{N}_{1v}) = 0 \quad , \quad (\mathfrak{F}_v \mathfrak{N}_{1u}) = 0 \quad \dots \dots \dots (67)$$

Maintenant, soit la surface rapportée à un système quelconque de lignes coordonnées  $\alpha = \text{const.}$  et  $\beta = \text{const.}$

Alors la première des relations (67) peut s'écrire sous la forme

$$\left( \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{du} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} \frac{d\beta}{du} \right) \left( \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dv} + \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dv} \right) \right) = 0,$$

ou bien

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial \alpha} \right) d\alpha \delta \alpha + \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial \beta} \right) d\alpha \delta \beta + \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial \alpha} \right) d\beta \delta \alpha + \\ + \left( \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial \beta} \right) d\beta \delta \beta = 0, \end{aligned}$$

ou encore

$$L d\alpha \delta \alpha + M (d\alpha \delta \beta + d\beta \delta \alpha) + N d\beta \delta \beta = 0 \dots (68)$$

Il est visible que cette relation permet de définir, par une équation différentielle, le système de courbes qui est conjugué à un système donné.

### Lignes asymptotiques.

§ 29. Eu égard à l'équation (66), la relation

$$L du^2 + 2 M du dv + N dv^2 = 0 \dots \dots \dots (69)$$

définit, sur la surface  $\mathfrak{F} = f(u, v)$ , deux systèmes de courbes qui sont caractérisées par la propriété que leurs tangentes engendrent une développable circonscrite à la surface.

En d'autres termes, en tout point de ces courbes, nommées *lignes asymptotiques*, le plan osculateur se confond avec le plan tangent à la surface.

Parce qu'on a maintenant, en vue de (67),

$$(\mathfrak{F}, \mathfrak{N}_1) = 0, \dots \dots \dots (70)$$

on obtient, en différentiant l'équation

$$(\mathfrak{F}, \mathfrak{N}_1) = 0,$$

le couple de relations

$$\left( \mathfrak{N}_1, \frac{d^2 \mathfrak{F}}{ds^2} \right) = 0 \quad , \quad \left( \mathfrak{N}_1, \frac{d \mathfrak{F}}{ds} \right) = 0, \dots \dots \dots (71)$$

d'où il résulte, de nouveau, que le plan osculateur touche à la surface.

Réciproquement, si le plan osculateur d'une courbe de la surface se confond avec le plan tangent, de sorte que les relations (71) sont vérifiées, la relation (70) est également vérifiée. Par suite, les tangentes de la courbe engendrent une développable circonscrite à la surface.

Si l'on prend les lignes asymptotiques pour courbes coordonnées  $u = \text{const.}$ ,  $v = \text{const.}$ , on aura, en vue de (69),  $L = 0$  et  $N = 0$ , ou bien

$$\left( \mathfrak{N}_1, \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial u^2} \right) = 0 \quad \text{et} \quad \left( \mathfrak{N}_1, \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial v^2} \right) = 0 \dots \dots \dots (72)$$

Cela s'accorde visiblement avec (71).

# Courbes géodésiques.

§ 30. Considérons, sur la surface  $\mathfrak{F} = f(u, v)$ , une courbe dont le plan osculateur contient la normale de la surface.

Cette propriété s'exprime visiblement par une relation de la forme

$$\mathfrak{N}_1 = \lambda \frac{d\mathfrak{F}}{dt} + \mu \frac{d^2\mathfrak{F}}{dt^2} \dots \dots \dots (73)$$

En désignant par  $u'$ ,  $u''$  et  $v'$ ,  $v''$  les dérivées du premier et du second ordre, par rapport à  $t$ , on peut remplacer cette relation par

$$\mathfrak{N}_1 = \lambda (\mathfrak{F}_u u' + \mathfrak{F}_v v') + \mu (\mathfrak{F}_{uu} u'^2 + 2\mathfrak{F}_{uv} u'v' + \mathfrak{F}_{vv} v'^2 + \mathfrak{F}_u u'' + \mathfrak{F}_v v'').$$

Par la multiplication scalaire avec les vecteurs  $\mathfrak{F}_u$  et  $\mathfrak{F}_v$ , on en déduit le couple d'équations

$$\begin{cases} 0 = \lambda (Eu' + Fv') + \mu \{(\mathfrak{F}_{uu}\mathfrak{F}_u)u'^2 + 2(\mathfrak{F}_{uv}\mathfrak{F}_u)u'v' + (\mathfrak{F}_{vv}\mathfrak{F}_u)v'^2 + Eu'' + Fv''\}, \\ 0 = \lambda (Fu' + Gv') + \mu \{(\mathfrak{F}_{uu}\mathfrak{F}_v)u'^2 + 2(\mathfrak{F}_{uv}\mathfrak{F}_v)u'v' + (\mathfrak{F}_{vv}\mathfrak{F}_v)v'^2 + Fu'' + Gv''\}. \end{cases} \quad (74)$$

Or, en différentiant les équations

$$(\mathfrak{F}_u\mathfrak{F}_u) = E, \quad (\mathfrak{F}_u\mathfrak{F}_v) = F, \quad (\mathfrak{F}_v\mathfrak{F}_v) = G$$

par rapport à  $u$  et  $v$ , on trouve

$$\begin{cases} 2(\mathfrak{F}_{uu}\mathfrak{F}_u) = E_u, & (\mathfrak{F}_{uu}\mathfrak{F}_v) + (\mathfrak{F}_u\mathfrak{F}_{uv}) = F_u, & 2(\mathfrak{F}_{uv}\mathfrak{F}_u) = G_u \\ 2(\mathfrak{F}_{uv}\mathfrak{F}_u) = E_v, & (\mathfrak{F}_{uv}\mathfrak{F}_v) + (\mathfrak{F}_v\mathfrak{F}_{vv}) = F_v, & 2(\mathfrak{F}_{vv}\mathfrak{F}_v) = G_v \end{cases} \quad (75)$$

Finalement, on déduit des équations (74) et (75), l'équation

$$\left| \begin{array}{l} Eu' + Fv', Eu'' + Fv'' + \frac{1}{2}E_u u'^2 + E_v u'v' + (F_v - \frac{1}{2}G_u)v'^2 \\ Fu' + Gv', Fu'' + Gv'' + (F_u - \frac{1}{2}E_v)u'^2 + G_u u'v' + \frac{1}{2}G_v v'^2 \end{array} \right| = 0, \quad (76)$$

En prenant pour variable indépendante le paramètre  $u$ , cette équation donne une relation entre  $\frac{dv}{du}$  et  $\frac{d^2v}{du^2}$ . Donc, elle définit un système doublement infini de courbes

On les nomme les *géodésiques* de la surface.

§ 31. Afin que les courbes  $v = \text{const.}$  soient des géodésiques, il faut que (76) soit vérifiée en posant  $u' = 1$ ,  $u'' = 0$ ,  $v' = 0$ ,  $v'' = 0$ . Par suite, on obtient la condition

$$2EF_u - EE_v - E_v F = 0.$$

Si l'on suppose, de plus, que les courbes  $u = \text{const.}$  soient les

trajectoires orthogonales des géodésiques  $v = \text{const.}$ , de sorte que  $F = 0$ , on aura  $E_v = 0$ , et

$$ds^2 = E(u) du^2 + G(u, v) dv^2.$$

En posant  $E^{\frac{1}{2}} du = dw$ , on trouve finalement

$$ds^2 = dw^2 + G^*(w, v) dv^2 \dots \dots \dots (77)$$

Il est clair que  $w$  désigne l'arc  $\sigma$  de la géodésique  $v = \text{const.}$ . Parce

$$\sigma = \int E^{\frac{1}{2}} du$$

ne dépend pas de  $v$ , deux trajectoires orthogonales  $u = \text{const.}$  déterminent sur les géodésiques  $v = \text{const.}$  des arcs égaux.

### Surfaces gauches.

§ 32. Soit donnée la surface réglée gauche

$$\mathfrak{F}(u, v) = \mathfrak{G}(v) + u \mathfrak{S}_1(v).$$

La perpendiculaire commune à deux génératrices voisines est caractérisée par un vecteur  $\Delta \mathfrak{F}$  vérifiant les relations

$$(\mathfrak{S}_1 \Delta \mathfrak{F}) = 0 \quad \text{et} \quad (\mathfrak{S}_1 + \Delta \mathfrak{S}_1) \Delta \mathfrak{F} = 0.$$

Donc, ce vecteur satisfait encore à la relation

$$(\Delta \mathfrak{S}_1 \Delta \mathfrak{F}) = 0. \dots \dots \dots (78)$$

Quand l'une des deux génératrices tend vers l'autre, la perpendiculaire tendra vers une position limite.

Le point où elle rencontre alors la génératrice s'appelle le *point central*.

La courbe lieu des points centraux se nomme la *ligne de striction* de la surface réglée.

Elle peut être représentée par une relation  $u = \varphi(v)$ .

Si l'on prend pour variable indépendante le paramètre  $v$ , l'équation (78) donne pour la ligne de striction la relation

$$\left( \frac{d\mathfrak{S}_1}{dv} \frac{d\mathfrak{F}}{dv} \right) = 0,$$

qui, en vertu de

$$\frac{d\mathfrak{F}}{dv} = \frac{d\mathfrak{G}}{dv} + \frac{du}{dv} \mathfrak{S}_1 + u \frac{d\mathfrak{S}_1}{dv},$$

peut être remplacée par

$$(\mathfrak{G}' \mathfrak{S}_1') + |\mathfrak{S}_1'|^2 u = 0 \dots \dots \dots (79)$$

C'est l'équation de la *ligne de striction*. Si l'on a

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{G} &= \xi \mathfrak{A}_1 + \eta \mathfrak{B}_1 + \zeta \mathfrak{C}_1, \\ \mathfrak{S}_1 &= \lambda \mathfrak{A}_1 + \mu \mathfrak{B}_1 + \nu \mathfrak{C}_1, \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (80)$$

où  $\xi, \eta, \zeta, \lambda, \mu, \nu$  sont des fonctions de  $v$ , (79) peut s'écrire sous la forme

$$(\xi' \lambda' + \eta' \mu' + \zeta' \nu') + (\lambda'^2 + \mu'^2 + \nu'^2) u = 0 \dots \dots (81)$$

§ 33. Soit  $\delta$  la distance de deux génératrices voisines,  $\mathfrak{M}_1$  un vecteur unité ayant la direction de leur perpendiculaire commune. Alors on a

$$\Delta \mathfrak{F} = \delta \mathfrak{M}_1.$$

Parce que  $\mathfrak{M}_1$  est perpendiculaire aux vecteurs  $\mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{S}_1 + \Delta \mathfrak{S}_1$ , on aura

$$[\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_1 + \Delta \mathfrak{S}_1] = \mathfrak{M}_1 \sin \varepsilon,$$

$\varepsilon$  étant l'angle des deux génératrices.

De là résulte,

$$\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\Delta v} = \frac{\delta}{\sin \varepsilon} \left[ \mathfrak{S}_1 \frac{\Delta \mathfrak{S}_1}{\Delta v} \right].$$

A la limite, on trouve donc

$$\mathfrak{F}' = k [\mathfrak{S}_1 \mathfrak{S}_1'], \dots \dots \dots (82)$$

où

$$k = \lim \frac{\delta}{\varepsilon}$$

s'appelle le *paramètre de distribution*.

En vue des équations (80) on peut remplacer (82) par

$$\begin{aligned} (\xi' + \lambda' u + \lambda u') \mathfrak{A}_1 + (\eta + \mu' u + \mu u') \mathfrak{B}_1 + (\zeta + \nu' u + \nu u') \mathfrak{C}_1 = \\ = k \{ (\mu \nu' - \mu' \nu) \mathfrak{A}_1 + (\nu \lambda' - \nu' \lambda) \mathfrak{B}_1 + (\lambda \mu' - \lambda' \mu) \mathfrak{C}_1 \}, \end{aligned}$$

où les accents désignent des dérivées par rapport à  $v$ .

Cette équation entraîne visiblement les relations

$$\left. \begin{aligned} \xi' - (\mu \nu') k + \lambda' u + \lambda u' &= 0, \\ \eta' - (\nu \lambda') k + \mu' u + \mu u' &= 0, \\ \zeta' - (\lambda \mu') k + \nu' u + \nu u' &= 0. \end{aligned} \right\}$$

On en déduit, par élimination de  $u$  et  $u'$ ,

$$\begin{vmatrix} \xi' - (\mu \nu') k & \lambda' & \lambda \\ \eta' - (\nu \lambda') k & \mu' & \mu \\ \zeta' - (\lambda \mu') k & \nu' & \nu \end{vmatrix} = 0.$$

En résolvant cette équation par rapport à  $k$ , on obtient

$$\begin{vmatrix} \xi' & \lambda' & \lambda \\ \eta' & \mu' & \mu \\ \zeta' & \nu' & \nu \end{vmatrix} = k \begin{vmatrix} (\mu \nu') & \lambda' & \lambda \\ (\nu \lambda') & \mu' & \mu \\ (\lambda \mu') & \nu' & \nu \end{vmatrix}.$$

Puisque, d'après une transformation bien connue,  $\Sigma(\mu \nu')^2 = \Sigma \lambda'^2$ , on aura finalement

$$k = \frac{\begin{vmatrix} \xi' & \lambda' & \lambda \\ \eta' & \mu' & \mu \\ \zeta' & \nu' & \nu \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \lambda'^2 & \mu'^2 & \nu'^2 \end{vmatrix}} \dots \dots \dots (83)$$

§ 34. En prenant pour directrice la ligne de striction, on aura, en vue de (79),

$$(\mathfrak{G}' \mathfrak{S}_1') = 0.$$

Il en suit que le vecteur  $\mathfrak{S}_1'$  est perpendiculaire au plan des vecteurs  $\mathfrak{G}'$  et  $\mathfrak{S}_1$ , c'est à dire au *plan central* (plan tangent au point central).

Le plan tangent en un point  $P$  quelconque de la génératrice  $p$  contient les vecteurs  $\mathfrak{G}'$ ,  $\mathfrak{S}_1$  et  $u\mathfrak{S}_1'$ .

Soit  $\gamma$  l'angle entre  $\mathfrak{G}'$  et  $\mathfrak{S}_1$ ,  $\mathfrak{R}_1$  un vecteur unité perpendiculaire à  $\mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{S}_1'$ .

Remplaçons  $\mathfrak{G}'$  par les vecteurs  $|\mathfrak{G}' \cos \gamma| \mathfrak{S}_1$  et  $|\mathfrak{G}' \sin \gamma| \mathfrak{R}_1$ .

Soit  $\mathfrak{M} = |\mathfrak{G}' \sin \gamma| \mathfrak{R}_1 + u\mathfrak{S}_1'$ . Il est visible que le plan tangent en  $P$  est défini par le vecteur  $\mathfrak{M}$  et par la génératrice  $p$ . Donc l'angle  $\varphi$  qu'il fait avec le plan central est égal à l'angle entre  $\mathfrak{M}$  et  $\mathfrak{R}_1$ . Par suite, on a

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{u |\mathfrak{S}_1'|}{|\mathfrak{G}'| \sin \gamma} \dots \dots \dots (84)$$

§ 35. Le *cône directeur* de la surface réglée  $\mathfrak{G} + u\mathfrak{S}_1$  est représenté par  $u\mathfrak{S}_1$ . Le plan tangent à ce cône est fixé par les vecteurs  $\mathfrak{S}_1'$  et  $\mathfrak{S}_1$ , tandis que le plan tangent à la surface réglée est défini par les vecteurs  $\frac{1}{u} \mathfrak{G}' + \mathfrak{S}_1'$  et  $\mathfrak{S}_1$ .

Ces deux plans sont parallèles si l'on a  $u = \infty$ . Cela veut dire que le *plan asymptotique* d'une génératrice  $g$  est parallèle au plan tangent  $I_0$  du cône directeur le long de la génératrice parallèle à  $g$ .

Cherchons le point de  $g$ , où le plan tangent  $I'$  est perpendiculaire à  $I_0$ . Parce que  $I'$  contient les vecteurs  $\mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{G}' + u\mathfrak{S}_1'$ , tandis que  $I_0$  est déterminé par  $\mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{S}_1'$ , il faut que  $\mathfrak{S}_1'$  soit perpendiculaire à  $\mathfrak{G}' + u\mathfrak{S}_1'$ . Or, il résulte de

$$((\mathfrak{G}' + u\mathfrak{S}_1') \mathfrak{S}_1') = 0$$

la relation

$$(\mathfrak{G}' \mathfrak{S}_1') + u |\mathfrak{S}_1'|^2 = 0,$$

qui d'après (79) définit le point central.

Donc le *plan central* est perpendiculaire au *plan asymptotique*.

### Lieu des centres de courbure principaux.

§ 36. Considérons la surface  $I$ , lieu des centres de courbure principaux. Il est clair qu'elle est constituée par les arêtes de rebroussement des deux familles de normales.

Elle se compose, en général, de deux nappes <sup>1)</sup>.

Supposons que les lignes de courbure soient prises pour courbes coordonnées.

Une de ces nappes peut être représentée par

$$\mathfrak{M}^{(1)} = \mathfrak{F} + e_1 \mathfrak{N}_1.$$

Soit  $\mathfrak{N}^{(1)}$  le vecteur défini par le produit vectoriel

$$\left[ \frac{\partial \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial u} \frac{\partial \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial v} \right].$$

Parce qu'on a

$$e_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial u} = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial u} \quad \text{et} \quad e_2 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial v} = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v},$$

on obtient

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial u} &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial u} + e_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial u} + \frac{\partial e_1}{\partial u} \mathfrak{N}_1 = \frac{\partial e_1}{\partial u} \mathfrak{N}_1, \\ \frac{\partial \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial v} &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v} + e_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial v} + \frac{\partial e_1}{\partial v} \mathfrak{N}_1 = \frac{e_2 - e_1}{e_2} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v} + \frac{\partial e_1}{\partial v} \mathfrak{N}_1, \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Dans le cas des surfaces de révolution l'une des nappes est remplacée par l'axe.

et, par suite,

$$\mathfrak{N}^{(1)} = \frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_1} \frac{\partial \varrho_1}{\partial u} \left[ \mathfrak{N}_1 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v} \right] \dots \dots \dots (85)$$

Donc, le vecteur  $\mathfrak{N}^{(1)}$  est collinéaire avec le vecteur  $\mathfrak{F}_u$ .

Cela revient à dire que la normale à la nappe  $\Gamma^{(1)}$  est parallèle à la tangente de la ligne de courbure correspondante.

§ 37. Considérons l'expression

$$M^{(1)} = \left( \mathfrak{N}_1^{(1)} \frac{\partial^2 \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial u \partial v} \right).$$

En différentiant

$$\frac{\partial \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial u} = \frac{\partial \varrho_1}{\partial u} \mathfrak{N}_1$$

on trouve

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial u \partial v} = \frac{\partial^2 \varrho_1}{\partial u \partial v} \mathfrak{N}_1 + \frac{\partial \varrho_1}{\partial u} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial v} = \frac{\partial^2 \varrho_1}{\partial u \partial v} \mathfrak{N}_1 - \frac{1}{\varrho_2} \frac{\partial \varrho_1}{\partial u} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v}.$$

D'après (85),  $\mathfrak{N}_1^{(1)}$  est proportionnel à  $\mathfrak{F}_u$ . Parce que  $\mathfrak{F}_u$  est perpendiculaire à  $\mathfrak{N}_1$  et à  $\mathfrak{F}_v$ , on obtient

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial u \partial v} = 0, \quad \text{ou} \quad M^{(1)} = 0.$$

En conséquence, les courbes le long desquelles une nappe de  $\Gamma$  est touchée par deux normales de différentes familles, sont *conjuguées*.

§ 38. Pour le carré de l'élément linéaire de  $\Gamma^{(1)}$ , on a

$$ds^{(1)2} = \left| \frac{\partial \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial u} \right|^2 du^2 + 2 \left( \frac{\partial \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial u} \frac{\partial \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial v} \right) du dv + \left| \frac{\partial \mathfrak{M}^{(1)}}{\partial v} \right|^2 dv^2,$$

ou bien

$$ds^{(1)2} = \left( \frac{\partial \varrho_1}{\partial u} \right)^2 du^2 + 2 \frac{\partial \varrho_1}{\partial u} \frac{\partial \varrho_1}{\partial v} du dv + \left\{ \left( \frac{\partial \varrho_1}{\partial v} \right)^2 + \left( \frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_2} \right)^2 |\mathfrak{F}_v|^2 \right\} dv^2,$$

ou encore

$$ds^{(1)2} = d\varrho_1^2 + \left( \frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_2} \right)^2 G dv^2. \dots \dots \dots (86)$$

En vue de l'équation (77), il en résulte que, sur la nappe  $\Gamma^{(1)}$ , les courbes  $v = \text{const.}$  sont des *géodésiques*, tandis que leurs trajectoires orthogonales sont représentées par  $\varrho_1(u, v) = \text{const.}$

### Congruences de droites.

§ 39. Un ensemble de droites dépendant de deux paramètres peut être représenté par

$$\mathfrak{G} + u \mathfrak{H}_1,$$

pourvu que les vecteurs  $\mathfrak{G}$  et  $\mathfrak{H}_1$  soient des fonctions de deux variables,  $v$  et  $w$ . On l'appelle *congruence de droites*.

La surface

$$\mathfrak{G} = \varphi(v, w)$$

est nommée le *support* de la congruence.

Il peut arriver que  $\mathfrak{G}$  ne dépend que d'un seul paramètre; le support est alors une courbe, et les droites de la congruence passant par un point du support constituent un cône. Enfin, si  $\mathfrak{G}$  se réduit à une constante, on obtient l'ensemble des droites menées par un point.

Si l'on établit une relation entre  $v$  et  $w$ , on a affaire à un système simplement infini de droites de la congruence qui constituent une surface réglée.

§ 40. Considérons toutes les *surfaces réglées* passant par une droite de la congruence. Leurs *points centraux* sont déterminés par la relation

$$\left( \frac{d\mathfrak{G}}{dt} - \frac{d\mathfrak{H}_1}{dt} \right) + u \left( \frac{d\mathfrak{H}_1}{dt} \right)^2 = 0,$$

où  $t$  est la variable dont dépendent  $v$  et  $w$ .

On peut la remplacer par

$$u = - \frac{\left( \left( \frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial v} \frac{dv}{dt} + \frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial w} \frac{dw}{dt} \right) \left( \frac{\partial \mathfrak{H}_1}{\partial v} \frac{dv}{dt} + \frac{\partial \mathfrak{H}_1}{\partial w} \frac{dw}{dt} \right) \right)}{\left( \frac{\partial \mathfrak{H}_1}{\partial v} \frac{dv}{dt} + \frac{\partial \mathfrak{H}_1}{\partial w} \frac{dw}{dt} \right)^2},$$

ou encore par

$$u = - \frac{(\mathfrak{G}_v \mathfrak{H}_{1v}) dv^2 + [(\mathfrak{G}_w \mathfrak{H}_{1v}) + (\mathfrak{G}_v \mathfrak{H}_{1w})] dv dw + (\mathfrak{G}_w \mathfrak{H}_{1w}) dw^2}{(\mathfrak{H}_{1v})^2 dv^2 + 2(\mathfrak{H}_{1v} \mathfrak{H}_{1w}) dv dw + (\mathfrak{H}_{1w})^2 dw^2}. \quad (87)$$

En posant

$$\begin{cases} (\mathfrak{G}_v \mathfrak{H}_{1v}) = e \\ (\mathfrak{G}_w \mathfrak{H}_{1v}) = f \\ (\mathfrak{G}_v \mathfrak{H}_{1w}) = f' \\ (\mathfrak{G}_w \mathfrak{H}_{1w}) = g \end{cases}, \quad \begin{cases} (\mathfrak{H}_{1v})^2 = E, \\ (\mathfrak{H}_{1v} \mathfrak{H}_{1w}) = F, \\ (\mathfrak{H}_{1w})^2 = G, \end{cases} \quad (88)$$

on aura la formule

$$u = - \frac{e dv^2 + (f + f') dv dw + g dw^2}{E dv^2 + 2 F dv dw + G dw^2} \dots \dots \dots (89)$$

Posons encore

$$\frac{dw}{dv} = q \quad \text{et} \quad f + f' = 2f^* \dots \dots \dots (90)$$

Nous aurons alors

$$u = - \frac{e + 2f^* q + g q^2}{E + 2Fq + Gq^2} \dots \dots \dots (91)$$

§ 41. Introduisons, au lieu de  $v$  et  $w$ , les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  définis par

$$\alpha = f(u, v) \quad \text{et} \quad \beta = g(u, v)$$

Nous allons montrer qu'on peut les choisir de manière que la formule (91) obtienne la forme

$$u = - \frac{e_0 + g_0 q_0^2}{E_0 + G_0 q_0^2}, \dots \dots \dots (92)$$

où  $q_0$  désigne le rapport  $d\beta : d\alpha$ .

Il est clair qu'on a

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{G}_\alpha = \mathfrak{G}_v v_\alpha + \mathfrak{G}_w w_\alpha, \\ \mathfrak{G}_\beta = \mathfrak{G}_v v_\beta + \mathfrak{G}_w w_\beta, \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{H}_{1\alpha} = \mathfrak{H}_{1v} v_\alpha + \mathfrak{H}_{1w} w_\alpha, \\ \mathfrak{H}_{1\beta} = \mathfrak{H}_{1v} v_\beta + \mathfrak{H}_{1w} w_\beta. \end{array} \right.$$

Afin qu'on ait

$$f_0 + f'_0 = 0 \quad \text{et} \quad F_0 = 0,$$

il faut que les deux relations

$$\begin{aligned} & \left( (\mathfrak{G}_v v_\alpha + \mathfrak{G}_w w_\alpha) (\mathfrak{H}_{1v} v_\beta + \mathfrak{H}_{1w} w_\beta) \right) + \left( (\mathfrak{G}_v v_\beta + \mathfrak{G}_w w_\beta) (\mathfrak{H}_{1v} v_\alpha + \mathfrak{H}_{1w} w_\alpha) \right) = 0, \\ & \left( (\mathfrak{H}_{1v} v_\alpha + \mathfrak{H}_{1w} w_\alpha) (\mathfrak{H}_{1v} v_\beta + \mathfrak{H}_{1w} w_\beta) \right) = 0 \end{aligned}$$

soient vérifiées

En posant

$$w_\alpha : v_\alpha = q_1 \quad \text{et} \quad w_\beta : v_\beta = q_2,$$

on peut les écrire sous la forme

$$\left. \begin{array}{l} e + f^*(q_1 + q_2) + g q_1 q_2 = 0, \\ E + F(q_1 + q_2) + G q_1 q_2 = 0. \end{array} \right\} \dots \dots \dots (93)$$

Puisqu'on peut satisfaire à ce couple de conditions, il est possible de réduire l'équation (89) à

$$u = - \frac{e_0 d\alpha^2 + g_0 d\beta^2}{E_0 d\alpha^2 + G_0 d\beta^2} \dots \dots \dots (94)$$

Pour  $\beta = \text{const.}$  et pour  $\alpha = \text{const.}$  on trouve

$$u_1 = -\frac{e_0}{E_0} \quad \text{et} \quad u_2 = -\frac{g_0}{G_0}.$$

En remplaçant, dans (94),  $e_0$  et  $g_0$  par  $-E_0 u_1$  et  $-G_0 u_2$ , on obtient

$$u = \frac{E_0 u_1 d\alpha^2 + G_0 u_2 d\beta^2}{E_0 d\alpha^2 + G_0 d\beta^2}.$$

Ici le dénominateur représente le carré de l'élément linéaire de l'indicatrice de la surface réglée. L'angle de deux indicatrices mesure donc l'angle des plans centraux aux surfaces réglées correspondantes. Désignons par  $\omega$  l'angle entre une indicatrice quelconque et l'indicatrice  $\beta = \text{const.}$  Alors on a

$$\cos^2 \omega = \frac{E_0 d\alpha^2}{E_0 d\alpha^2 + G_0 d\beta^2}, \quad \sin^2 \omega = \frac{G_0 d\beta^2}{E_0 d\alpha^2 + G_0 d\beta^2}.$$

Par suite, on trouve la formule de HAMILTON

$$u = u_1 \cos^2 \omega + u_2 \sin^2 \omega \dots \dots \dots (95)$$

On nomme *points limites* les points centraux définis par  $u_1$  et  $u_2$ . Les surfaces réglées qui y correspondent sont appelées *surfaces principales*.

§ 42. Considérons de nouveau l'ensemble des surfaces réglées menées par une droite de la congruence. Nous allons montrer qu'il y a, sur la droite, *deux points* où toutes les surfaces réglées ont le même plan tangent.

Parce que le plan tangent est déterminé par les vecteurs  $\mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{G}_t + u \mathfrak{S}_{1t}$ , ou bien par  $\mathfrak{S}_1$  et  $(\mathfrak{G}_v + q \mathfrak{G}_w) + u(\mathfrak{S}_{1v} + q \mathfrak{S}_{1w})$ , la position du plan tangent sera indépendante du rapport  $q$  si les trois vecteurs  $\mathfrak{S}_1$ ,  $\mathfrak{G}_v + u \mathfrak{S}_{1v}$  et  $\mathfrak{G}_w + u \mathfrak{S}_{1w}$  sont coplanaires.

Alors il existe une relation de la forme

$$\lambda (\mathfrak{G}_v + u \mathfrak{S}_{1v}) + \mu (\mathfrak{G}_w + u \mathfrak{S}_{1w}) = \mathfrak{S}_1 \dots \dots \dots (96)$$

En effectuant la multiplication scalaire par  $\mathfrak{S}_{1v}$  et par  $\mathfrak{S}_{1w}$ , on trouve, en vue des notations (88)

$$\left. \begin{aligned} \lambda (e + Eu) + \mu (f + Fu) &= 0, \\ \lambda (f' + Fu) + \mu (g + Gu) &= 0. \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (97)$$

On en déduit l'équation

$$\begin{vmatrix} Eu + e & , & Fu + f \\ Fu + f' & , & Gu + g \end{vmatrix} = 0 \dots \dots \dots (98)$$

Ses racines définissent deux points qu'on nomme les *points focaux* de la droite, tandis que les plans tangents fixes correspondants s'appellent les *plans focaux*.

§ 43. Cherchons si l'on peut arranger les droites de la congruence de façon à obtenir des surfaces développables.

Exprimons que les vecteurs  $\mathfrak{S}_1$ ,  $(\mathfrak{S}_{1v} + q \mathfrak{S}_{1w})$  et  $(\mathfrak{S}_e + q \mathfrak{S}_w)$  soient coplanaires.

Cela revient à écrire

$$\lambda (\mathfrak{S}_v + q \mathfrak{S}_w) + \mu (\mathfrak{S}_{1v} + q \mathfrak{S}_{1w}) = \mathfrak{S}_1 \dots \dots \dots (99)$$

La multiplication scalaire par  $\mathfrak{S}_{1v}$  et par  $\mathfrak{S}_{1w}$  donne les relations

$$\left. \begin{aligned} \lambda (e + fq) + \mu (E + Fq) &= 0, \\ \lambda (f' + gq) + \mu (F + Gq) &= 0. \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (100)$$

Par suite, l'équation différentielle

$$\begin{vmatrix} e dv + f dw, & E dv + F dw \\ f' dv + g dw, & F dv + G dw \end{vmatrix} = 0 \dots \dots \dots (101)$$

définit deux familles de développables. Il est évident que par chaque droite de la congruence passent deux développables.

Cherchons les points de contact de cette droite avec les arêtes de rebroussement de ces développables.

On a, en vertu de (100),

$$\frac{e + fq}{f' + gq} = \frac{E + Fq}{F + Gq}.$$

En désignant par  $m$  la valeur commune de ces deux fractions, nous pouvons écrire, au lieu de (89),

$$u = - \frac{(m + q)(f' + gq)}{(m + q)(F + Gq)}.$$

En conséquence, on aura

$$u = - \frac{f' + gq}{F + Gq} = - \frac{e + fq}{E + Fq}, \dots \dots \dots (102)$$

et, par suite,

$$\begin{aligned} (Eu + e) + q(Fu + f) &= 0, \\ (Fu + f') + q(Gu + g) &= 0. \end{aligned} \quad \left. \begin{aligned} & \\ & \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (103)$$

En éliminant  $q$ , on obtient finalement la relation

$$\begin{vmatrix} Eu + e & , & Fu + f \\ Fu + f' & , & Gu + g \end{vmatrix} = 0,$$

qui fait voir que les points de contact de la droite avec les deux arêtes de rebroussement coïncident avec les *points focaux*.

§ 44. Le *lieu des points focaux* sera, en général, une *surface à deux nappes*.

Si la congruence a pour support une courbe, de sorte que ses droites constituent un système simplement infini de cônes ayant leurs sommets sur le support, cette courbe fait partie du lieu des points focaux et s'appelle *courbe focale*.

Il est clair que le lieu des points focaux peut encore se composer de deux courbes focales.

Si l'on prend pour support une des nappes de la *surface focale*, l'équation (96) est vérifiée par  $u = 0$ . On a donc

$$\lambda \mathfrak{G}_v + \mu \mathfrak{G}_w = \mathfrak{S}_1.$$

Il en résulte que le vecteur  $\mathfrak{S}_1$  appartient au plan tangent du support.

Par suite, les droites de la congruence sont tangentes au lieu des points focaux.

En substituant  $u = 0$  dans (102), on vérifie aisément que les équations (100) donnent  $\mu = 0$ , de sorte que (99) devient

$$\lambda \mathfrak{G}_v + \lambda q \mathfrak{G}_w = \mathfrak{S}_1.$$

On en déduit que le *plan tangent* à une *surface focale* est en même temps le *plan focal* correspondant au point de contact.

§ 45. Supposons que les droites d'une congruence soient *normales à une certaine surface*  $\mathfrak{F} = f(v, w)$ .

Parce que  $\mathfrak{S}_1$  doit être perpendiculaire aux vecteurs  $\mathfrak{F}_v$  et  $\mathfrak{F}_w$ , on a les relations

$$(\mathfrak{G}_v + u \mathfrak{S}_{1v} + \frac{\partial u}{\partial v} \mathfrak{S}_1) \mathfrak{S}_1 = 0,$$

$$(\mathfrak{G}_w + u \mathfrak{S}_{1w} + \frac{\partial u}{\partial w} \mathfrak{S}_1) \mathfrak{S}_1 = 0,$$

ou bien

$$(\mathfrak{G}_v \mathfrak{S}_1) + \frac{\partial u}{\partial v} = 0 \quad \text{et} \quad (\mathfrak{G}_w \mathfrak{S}_1) + \frac{\partial u}{\partial w} = 0 \dots (104)$$

Ces équations entraînent la condition suivante

$$\frac{\partial}{\partial w} (\mathfrak{G}_v \mathfrak{H}_1) = \frac{\partial}{\partial v} (\mathfrak{G}_w \mathfrak{H}_1) \dots \dots \dots (105)$$

Cette équation équivaut à

$$(\mathfrak{G}_v \mathfrak{H}_{1w}) = (\mathfrak{G}_w \mathfrak{H}_{1v})$$

ou à

$$f = f' \dots \dots \dots (106)$$

On peut écrire cette condition sous une autre forme.

Soit  $\alpha$  l'angle que la tangente à la courbe  $w = \text{const.}$  fait avec le vecteur  $\mathfrak{H}_1$ . Alors on a

$$(\mathfrak{G}_v \mathfrak{H}_1) = |\mathfrak{G}_v| \cos \alpha.$$

D'une manière analogue on aura

$$(\mathfrak{G}_w \mathfrak{H}_1) = |\mathfrak{G}_w| \cos \beta.$$

Soit

$$E_0 dv^2 + 2 F_0 dv dw + G_0 dw^2$$

le carré de l'élément linéaire du support  $\mathfrak{G} = \varphi(v, w)$ , de sorte que

$$|\mathfrak{G}_v|^2 = E_0 \quad \text{et} \quad |\mathfrak{G}_w|^2 = G_0.$$

Maintenant il est clair que la condition (105) peut être remplacée par

$$\frac{\partial}{\partial w} (E_0^{\frac{1}{2}} \cos \alpha) = \frac{\partial}{\partial v} (G_0^{\frac{1}{2}} \cos \beta) \dots \dots \dots (107)$$

Parce qu'on a  $f = f'$ , une *congruence de normales* est caractérisée par la propriété que les *points limites* coïncident avec les *points focaux*. Donc les plans focaux d'une droite sont rectangulaires

Si la condition (106) est vérifiée, les relations (104) font connaître un système simplement infini de surfaces parallèles ayant en commun les normales.

§ 46 Soit donnée une surface  $\mathfrak{G} = \varphi(v, w)$  rapportée à un réseau de lignes coordonnées orthogonales, de façon qu'on a

$$ds^2 = A^2 dv^2 + C^2 dw^2.$$

Considérons la congruence formée par les tangentes aux courbes  $w = \text{const.}$  La surface donnée fait alors partie du lieu des points focaux.

Posons

$$\mathfrak{G}_v = A \mathfrak{H}_1 \quad \text{et} \quad \mathfrak{G}_w = C \mathfrak{I}_1 \dots \dots \dots (108)$$

On aura visiblement

$$\mathfrak{G}_1 = \mathfrak{A}_1.$$

Donc on obtient

$$\begin{aligned} e &= (\mathfrak{G}_v \mathfrak{A}_{1v}) = 0, & f &= (\mathfrak{G}_w \mathfrak{A}_{1v}) = C (\mathfrak{G}_1 \mathfrak{A}_{1v}), \\ f' &= (\mathfrak{G}_v \mathfrak{A}_{1w}) = 0, & g &= (\mathfrak{G}_w \mathfrak{A}_{1w}) = C (\mathfrak{G}_1 \mathfrak{A}_{1w}). \end{aligned}$$

En vertu de (98), le deuxième point focal d'une droite est défini par

$$u = \frac{fF - gE}{EG - F^2} \dots \dots \dots (109)$$

En vue de (101) les courbes déterminées sur la surface  $\mathfrak{G}$  par les développables du second système répondent à la relation

$$(fF - gE) dv + (fG - gF) dw = 0 \dots \dots \dots (110)$$

ou

$$\begin{aligned} &\{ (\mathfrak{G}_1 \mathfrak{A}_{1v}) (\mathfrak{A}_{1v} \mathfrak{A}_{1w}) - (\mathfrak{G}_1 \mathfrak{A}_{1w}) (\mathfrak{A}_{1v})^2 \} dv + \\ &+ \{ (\mathfrak{G}_1 \mathfrak{A}_{1v}) (\mathfrak{A}_{1w})^2 - (\mathfrak{G}_1 \mathfrak{A}_{1w}) (\mathfrak{A}_{1v} \mathfrak{A}_{1w}) \} dw = 0 \dots \dots (111) \end{aligned}$$

Soient  $\psi$  et  $\chi$  les angles que le vecteur  $\mathfrak{G}_1$  fait avec les vecteurs  $\mathfrak{A}_{1v}$  et  $\mathfrak{A}_{1w}$ . Alors l'angle des vecteurs  $\mathfrak{A}_{1v}$  et  $\mathfrak{A}_{1w}$  est égal à  $\pm (\psi - \chi)$ , puisque les trois vecteurs  $\mathfrak{G}_1$ ,  $\mathfrak{A}_{1v}$  et  $\mathfrak{A}_{1w}$  étant perpendiculaires au vecteur  $\mathfrak{A}_1$ , sont situés en un plan.

L'équation (111) se transforme en

$$\begin{aligned} &|\mathfrak{A}_{1v}| (\cos \psi \cos (\psi - \chi) - \cos \chi) dv + \\ &+ |\mathfrak{A}_{1w}| (\cos \psi - \cos \chi \cos (\psi - \chi)) dw = 0, \end{aligned}$$

ou bien en

$$|\mathfrak{A}_{1v}| \sin \psi dv + |\mathfrak{A}_{1w}| \sin \chi dw = 0 \dots \dots \dots (112)$$

Parce que le vecteur  $\mathfrak{A}_1$  est coplanaire avec  $\mathfrak{G}_1$ ,  $\mathfrak{A}_{1v}$  et  $\mathfrak{A}_{1w}$ , on a

$$\sin \psi = \cos (\mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_{1v}) \quad \text{et} \quad \sin \chi = \cos (\mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_{1w}).$$

Donc, l'équation (112) peut être remplacée par

$$(\mathfrak{A}_{1v} \mathfrak{A}_1) dv + (\mathfrak{A}_{1w} \mathfrak{A}_1) dw = 0 \dots \dots \dots (113)$$

Or, on a

$$L = (\mathfrak{G}_{1v} \mathfrak{A}_1) = (A_v \mathfrak{A}_1 + A \mathfrak{A}_{1v}) \mathfrak{A}_1 = A (\mathfrak{A}_{1v} \mathfrak{A}_1),$$

et

$$M = (\mathfrak{G}_{1w} \mathfrak{A}_1) = A (\mathfrak{A}_{1w} \mathfrak{A}_1).$$

Par suite on peut remplacer (113) par

$$L dv + M dw = 0,$$

ce qui démontre que le système de courbes que nous avons en vue, est conjugué aux courbes  $w = \text{const.}$

Donc, sur les nappes de la surface focale, les deux familles de développables de la congruence déterminent deux réseaux de courbes conjuguées.

§ 47. Afin que les deux points focaux de toute droite coïncident, la relation

$$f F = g E \dots \dots \dots (114)$$

doit être vérifiée.

Cela revient à

$$(\mathfrak{C}_1 \mathfrak{A}_{1v}) (\mathfrak{A}_{1r} \mathfrak{A}_{1v}) = (\mathfrak{C}_1 \mathfrak{A}_{1r}) (\mathfrak{A}_{1r})^2,$$

ou bien à

$$\cos \psi \cos (\psi - \chi) = \cos \chi.$$

On satisfait à cette relation en posant

$$\sin \psi = 0 \quad \text{ou} \quad \sin (\psi - \chi) = 0.$$

Pour  $\sin (\psi - \chi) = 0$  on aurait  $\mathfrak{A}_{1v} = \pm \mathfrak{A}_{1r}$ , et, par suite,  $E = \pm F = G$ . Alors la congruence serait représentée sur la sphère de rayon unité de manière que le carré de l'élément linéaire aurait la forme  $d\sigma^2 = E d(u \pm v)^2$ . En posant  $u \pm v = 0$ , on aurait  $\sigma = \text{const.}$  ce qui est impossible.

Donc on doit poser  $\sin \psi = 0$ . Cela signifie que les vecteurs  $\mathfrak{C}_1$  et  $\mathfrak{A}_{1r}$  sont collinéaires. On peut écrire alors

$$\mathfrak{A}_{1v} = k \mathfrak{C}_1 \dots \dots \dots (115)$$

Par suite, on peut remplacer la relation

$$\mathfrak{G}_{vv} = A_v \mathfrak{A}_1 + A \mathfrak{A}_{1r} \dots \dots \dots (116)$$

par celle-ci

$$\mathfrak{G}_{vv} = A_v \mathfrak{A}_1 + k A \mathfrak{C}_1 \dots \dots \dots (117)$$

Or, les vecteurs  $\mathfrak{G}_{vv}$  et  $\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{G}_v : A$  déterminent le plan osculateur à la courbe  $w = \text{const.}$ , de sorte que cette condition exprime que le plan osculateur se confond avec le plan tangent à la surface focale.

Donc, si sur chaque droite d'une congruence, les points focaux coïncident, la congruence est constituée par les tangentes à un système de lignes asymptotiques de la surface focale.

Cela s'accorde avec la propriété démontrée dans le § 46, puisque

les asymptotiques doivent être considérées comme une famille de courbes qui se confond avec la famille conjuguée.

§ 48. La congruence se compose des normales à une surface, si l'on a  $f = f'$ , ou bien

$$(\mathfrak{G}_1 \mathfrak{A}_{1v}) = 0 \dots \dots \dots (118)$$

Alors le vecteur  $\mathfrak{A}_{1v}$ , étant perpendiculaire à  $\mathfrak{G}_1$  et à  $\mathfrak{A}_1$ , sera collinéaire avec  $\mathfrak{A}_1$ . En vue de (116) le plan osculateur, défini par  $\mathfrak{G}_{1v}$  et  $\mathfrak{A}_1$ , contient la normale de la surface focale.

Donc, une congruence de normales se compose des tangentes à une famille de géodésiques de la surface focale.

§ 49. Considérons la congruence

$$\mathfrak{G}(v) + u \mathfrak{S}_1(v, w).$$

Parce que  $\mathfrak{G}_w = 0$ , on a

$$f = 0 \quad \text{et} \quad g = 0,$$

de sorte qu'en vue de (98) les points focaux du second système sont définis par

$$(EG - F^2)u = f'F - eG \dots \dots \dots (119)$$

Donc, sur toute droite, les deux points focaux se confondent, si l'on a

$$eG = f'F, \dots \dots \dots (120)$$

ou bien

$$(\mathfrak{G}_v \mathfrak{S}_{1v}) (\mathfrak{S}_{1v})^2 = (\mathfrak{G}_v \mathfrak{S}_{1v}) (\mathfrak{S}_{1v} \mathfrak{S}_{1v}),$$

ou encore

$$\cos(\mathfrak{G}_v, \mathfrak{S}_{1v}) = \cos(\mathfrak{G}_v, \mathfrak{S}_{1v}) \cos(\mathfrak{S}_{1v}, \mathfrak{S}_{1v}) \dots \dots (121)$$

Cela veut dire que le plan  $(\mathfrak{G}_v, \mathfrak{S}_{1v})$  est orthogonal au plan  $(\mathfrak{S}_{1v}, \mathfrak{S}_{1v})$ . Par suite, la normale  $\mathfrak{S}_1$  du second plan appartient au plan  $(\mathfrak{G}_v, \mathfrak{S}_{1v})$ .

Or, le cône formé par les droites de la congruence qui se croisent en un point  $P$  de la courbe  $\mathfrak{G}$ , est touché par le plan  $(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_{1v})$ .

Afin que tous les plans tangents du cône passent par la tangente  $\mathfrak{G}_v$ , il faut que ce cône dégénère en un faisceau de plans ayant pour axe cette tangente.

Supposons que  $v$  représente l'arc de la courbe  $\mathfrak{G}$ .

En désignant par  $\mathfrak{T}_1$ ,  $\mathfrak{B}_1$  et  $\mathfrak{P}_1$  des vecteurs unité ayant la direction de la tangente, de la binormale et de la normale prin-

cipale à la courbe focale, on peut représenter la congruence par

$$\mathfrak{G} + u \{ \mathfrak{T}_1 \cos w + (p \mathfrak{B}_1 + q \mathfrak{P}_1) \sin w \},$$

où  $p$  et  $q$  sont des fonctions de  $v$ .

Afin que les relations

$$v = \varphi(t), \quad w = \psi(t)$$

définissent une développable, il faut que l'équation

$$\left( \frac{d\mathfrak{G}}{dt} \left[ \mathfrak{S}_1 \frac{d\mathfrak{S}_1}{dt} \right] \right) = 0,$$

ou bien

$$(v' \mathfrak{G}_e [\mathfrak{S}_1 (\mathfrak{S}_{1v} v' + \mathfrak{S}_{1w} w')]) = 0$$

soit vérifiée

On trouve en premier lieu  $v' = 0$ , ou  $v = \text{const.}$ , et, par suite, le faisceau de droites dont le plan  $\pi$  contient la tangente  $\mathfrak{G}_e$ .

Puis, on obtient, en employant les formules (7), (9), (10),

$$\begin{aligned} & \left( \mathfrak{T}_1 \left[ (\mathfrak{T}_1 \cos w + p \mathfrak{B}_1 \sin w + q \mathfrak{P}_1 \sin w) \left( \left( \frac{\mathfrak{P}_1}{\varrho} \cos w + p \frac{\mathfrak{P}_1}{r} \sin w - \right. \right. \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \left. - q \frac{\mathfrak{T}_1}{\varrho} \sin w - q \frac{\mathfrak{B}_1}{r} \sin w + p' \mathfrak{B}_1 \sin w + q' \mathfrak{P}_1 \sin w \right) v' + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + (-\mathfrak{T}_1 \sin w + p \mathfrak{B}_1 \cos w + q \mathfrak{P}_1 \cos w) w' \right) \right] \right) = 0 \quad \dots \quad (122) \end{aligned}$$

On peut réduire cette relation à la forme

$$(\mathfrak{T}_1 (\lambda \mathfrak{T}_1 + \mu \mathfrak{B}_1 + r \mathfrak{P}_1)) = 0.$$

Parce qu'il en suit  $\lambda = 0$ , il suffit de considérer dans le produit vectoriel de (122) les produits  $[\mathfrak{B}_1 \mathfrak{P}_1] = \mathfrak{T}_1$  et  $[\mathfrak{P}_1 \mathfrak{B}_1] = -\mathfrak{T}_1$ . On trouve alors

$$\text{ou} \quad \sin w = 0,$$

$$\text{ou} \quad \frac{p}{\varrho} \cos w + \left( \frac{p^2 + q^2}{r} + pq' - qp' \right) \sin w = 0,$$

d'où, parce  $p^2 + q^2 = 1$ ,

$$tg w = \frac{p : \varrho}{qp' - pq' - 1 : r} \dots \dots \dots (123)$$

Il est clair que  $\sin w = 0$  correspond à la développable formée par les tangentes de la courbe focale.

L'équation (123) définit visiblement la développable qui est l'enveloppe des plans  $\pi$ .

§ 50. Afin que

$$\mathfrak{G}(v) + u \mathfrak{S}_1(v, w)$$

représentente une *congruence de normales*, il faut que, d'après (105), la condition

$$\frac{\partial}{\partial w} (\mathfrak{G}_v \mathfrak{S}_1) = 0$$

soit vérifiée, ou bien la relation

$$(\mathfrak{G}_v \mathfrak{S}_1) = f(v) \dots \dots \dots (124)$$

Cela veut dire que les droites de la congruence se rangent en cônes de révolution.

En effet, pour  $v = \text{const.}$ , on trouve que l'angle entre la droite de la congruence et la tangente de la courbe focale est constant.

Considérons, en particulier, la congruence où cet angle est droit, de sorte que la congruence se compose des *normales d'une courbe donnée*.

Elle peut être représentée par

$$\mathfrak{G}(v) + u (\mathfrak{B}_1 \sin w + \mathfrak{P}_1 \cos w),$$

où  $v$  désigne de nouveau l'arc de la courbe.

Alors on aura

$$\mathfrak{S}_{1v} = \frac{\sin w}{r} \mathfrak{P}_1 - \frac{\cos w}{\varrho} \mathfrak{T}_1 - \frac{\cos w}{r} \mathfrak{B}_1,$$

$$\mathfrak{S}_{1w} = \mathfrak{B}_1 \cos w - \mathfrak{P}_1 \sin w,$$

et, par suite, puisque  $\mathfrak{G}_v = \mathfrak{T}_1$ ,

$$e = (\mathfrak{G}_v \mathfrak{S}_{1v}) = -\frac{\cos w}{\varrho}, \quad f = (\mathfrak{G}_w \mathfrak{S}_{1v}) = 0,$$

$$f' = (\mathfrak{G}_v \mathfrak{S}_{1w}) = 0, \quad g = (\mathfrak{G}_w \mathfrak{S}_{1w}) = 0,$$

$$E = (\mathfrak{S}_{1v})^2 = \frac{1}{r^2} + \frac{\cos^2 w}{\varrho^2}, \quad F = -\frac{1}{r}, \quad G = 1.$$

En vue de l'équation (119) on obtient pour les points focaux du deuxième système

$$u = \frac{\varrho}{\cos w}.$$

Donc, la surface focale est définie par

$$\mathfrak{G} + \varrho \mathfrak{P}_1 + \varrho \mathfrak{B}_1 \operatorname{tg} w \dots \dots \dots (125)$$

Dans tout plan normal à la courbe focale, les points focaux sont donc placés sur une droite parallèle à la binormale, et passant par le centre de courbure.

Par suite, la *surface focale* est la *surface polaire de la courbe focale*.

Les développables sont définies par

$$F dv + G dw = 0,$$

ou bien par

$$dw = \frac{dv}{r},$$

ou encore par

$$w = \int \frac{dv}{r} + \text{const.} \dots \dots \dots (126)$$

§ 51. Considérons la congruence définie par les deux courbes focales  $\mathfrak{G} = g(v)$  et  $\mathfrak{H} = h(w)$ .

En posant  $v = \varphi(t)$  et  $w = \psi(t)$ , on obtient une surface réglée

$$\mathfrak{F}(u, t) = u \mathfrak{G} + (1 - u) \mathfrak{H}.$$

Le plan tangent à cette surface est déterminé par les vecteurs

$$\mathfrak{F}_u = \mathfrak{G} - \mathfrak{H} \quad \text{et} \quad \mathfrak{F}_t = u \mathfrak{G}_v v' + (1 - u) \mathfrak{H}_w w'.$$

Afin que la surface soit développable, il faut que la position du plan tangent soit indépendante de  $u$ , ou bien que les vecteurs

$$\mathfrak{G} - \mathfrak{H}, \quad \mathfrak{G}_v v' - \mathfrak{H}_w w' \quad \text{et} \quad \mathfrak{H}_w w'$$

soient coplanaires.

Donc, on a la condition

$$v' w' ((\mathfrak{G} - \mathfrak{H}) [\mathfrak{G}_v \mathfrak{H}_w]) = 0.$$

En posant  $v' = 0$  ou  $w' = 0$ , on trouve les cônes qui ont leurs sommets sur l'une des courbes focales et passent par l'autre.

La relation

$$((\mathfrak{G} - \mathfrak{H}) [\mathfrak{G}_v \mathfrak{H}_w]) = 0$$

exprime que les tangentes aux courbes focales en les points d'appui de la génératrice sont coplanaires.

Par suite, on trouve la surface développable ayant pour directrices les deux courbes focales.

# SUR LE TRANSPORT DES LIQUIDES PAR LE COURANT ÉLECTRIQUE

PAR

E. VAN DER VEN.

## VIII <sup>1)</sup>

Dans la mode, dont les liquides sont transportés par le courant électrique, il ne restait jusqu'ici qu'un détail non suffisamment éclairci.

En effet, si les poids de solutions d'un même sel de concentration différente, transportées dans un même temps, seront les réciproques du degré de concentration et que

$$K = E \frac{I d}{k m^2} \quad ^2)$$

représente la force transportante, alors — si  $I$ ,  $d$  et  $m$  ont une valeur constante — le coefficient de conductibilité  $k$  devra être proportionnel à la concentration. Et nous savons que ceci n'est nullement le cas: qu'au contraire, quand la concentration augmente, la valeur  $k$  augmenter d'une manière loin de proportionnelle.

À la fin de notre dernière étude <sup>3)</sup> nous espérions pouvoir expliquer cette contradiction en supposant dans l'expression

$$E \Delta V = \frac{T}{Q} \cdot S \quad ^4)$$

<sup>1)</sup> *Archives du Musée Teyler*, S. II, T. VIII, p.p. 93—110, 199—233, 363—390, 498—515. S. II, T. IX, p.p. 97—130, 218—253, 572—604.

<sup>2)</sup> *Archives du Musée Teyler*, S. II, T. X, p. 86.

<sup>3)</sup> " " " " " " XI, " 121.

<sup>4)</sup> " " " " " " X, " 92.

la valeur de  $E$  variable avec la concentration. Mais cette supposition implique cette autre, que la valeur de  $\frac{S}{Q}$  soit indépendante de la viscosité des fluides de concentration différente, dont nous savons qu'elle augmente avec celle-ci.

L'examen, dont les résultats sont publiés dans les pages suivantes, nous a appris que la contradiction citée n'est qu'apparente; qu'elle s'explique par le fait que pour chaque degré de concentration l'influence de la viscosité sur la quantité  $T$ , transportée par le courant, ne diffère pas de celle exercée sur la quantité  $Q$ , expulsée par la pression  $S$  du fluide sur la paroi de la vase poreuse; en d'autres mots, que c'est la force  $\frac{T}{Q} \cdot S$  qui elle-même est proportionnelle à  $\Delta V$  et par conséquent la réciproque de  $k$ . D'où il suit que la valeur de la charge  $E$  est constante pour toutes les concentrations; du moins pour celles dont nous nous sommes servis pour nos recherches.

Ce sont donc **les quantités  $T$  affectées de la viscosité** c.-à-d. celles dont nous observons le transport, qui sont **les réciproques du poids de sel anhydre contenu dans l'unité de volume**.

Ces quantités ne sont pas proportionnelles à  $\Delta V$ , elles ne sont, par conséquent, pas les réciproques de la conductibilité  $k$  des solutions transportées; elles diminuent, par lors, plus rapidement qu'il ne serait le cas si l'influence de la viscosité, croissante avec la concentration, n'obstruait pas de plus en plus le transport. Si cette influence était constante, **les quantités transportées de solutions de concentration différente seraient les réciproques de leur conductibilité individuelle**; elles diminueraient moins rapidement qu'à présent.

Un examen spécial de la mode dont la viscosité obstrue l'écoulement des quantités  $Q$ , expulsées par la pression  $S$ , fait la base de ses recherches.

Il comprend deux séries, chacune de six vases poreuses et se rapporte à trois solutions de deux sels, le sulfate de cuivre et le sulfate de zinc, contenant respectivement  $2\frac{1}{2}$ , 5,  $7\frac{1}{2}$  grammes de sel anhydre, équivalent quant au sel de cuivre à 3.91, 7.82, 11.72 grammes, quant au sel de zinc à 4.09, 8.19, 12.28 grammes de sel cristallisé.

Les dimensions des vases, savoir: leur rayon moyen ( $r$ ), épaisseur moyenne ( $d$ ) de leur paroi, ( $d$ ) sa porosité relative ( $m$ ), déterminée selon la formule:  $Q = \frac{Sm^4}{d}$  de M. **Poiseuille**, la pression ( $S$ ) exercée sur la paroi par une colonne d'eau distillée de 142 mM. de hauteur et le poids ( $Q$ ) de l'eau, expulsée par cette pression en une heure, sont rassemblés dans le tableau suivant <sup>1)</sup>.

Vase	$r$	$d$	$m$	$S$	$Q$
1	33.4 mM.	4.35 mM.	0.485 mM.	2.115 gr.	26.36 gr.
2	33.1 "	.75 "	.485 "	.096 "	25.45 "
3	33.0 "	.75 "	.467 "	.090 "	20.90 "
4	32.9 "	.92 "	.487 "	.083 "	23.84 "
5	33.4 "	.50 "	.455 "	.115 "	20.10 "
6	32.75 "	5.25 "	.467 "	.058 "	18.40 "
7	33.0 "	5.00 "	.492 "	.090 "	24.35 "
8	33.4 "	4.85 "	.467 "	.115 "	23.15 "
9	33.5 "	.60 "	.470 "	.121 "	23.74 "
10	33.6 "	.40 "	.400 "	.127 "	12.31 "
11	33.4 "	.90 "	.490 "	.115 "	24.60 "
12	33.0 "	.95 "	.450 "	.090 "	17.45 "

En commençant par la solution la moins concentrée les trois solutions furent successivement poussées, pendant une heure, par la paroi de chacune des vases d'une série au moyen de leur pression latérale; en ayant soin toutefois que pendant chaque écoulement la température de la solution était comprise entre des limites réservées.

Les parties de cet examen, trois pour chaque vase, se succédèrent immédiatement, mais non sans que je m'étais assuré par la comparaison des poids spécifiques des quantités successivement écoulées, que les parois ne contenaient plus rien de la solution, qui les avait tout à l'heure rempli.

Quant aux valeurs des différences potentielle ( $\Delta V$ ), elles sont été déterminées de la manière, indiquée dans mon étude antérieure.

Pour borner les déclinaisons de l'aiguille astatique, intercalée dans le fil qui reliait les bornes des deux cylindres métalliques,

<sup>1)</sup> Une appendice (pag. 198) contient les détails des observations.

il m'a fallu introduire une résistance de 600 ohm. Comme dans cette étude je n'avais affaire qu'à la proportion des valeurs  $\Delta V$  et que la résistance introduite était la même pour chaque observation individuelle, je n'avais pas à craindre que l'introduction d'un facteur si considérable fit passer l'erreur probable des ampères observés considérablement agrandie dans la valeur des volts; comme cela aurait été le cas si j'avais eu en vue de déterminer les valeurs absolues des différences potentielles.



7½ gr. de sel anhydre équivalent à 11.73 gr. de sel cristallisé.

5 " " " " " " 7.82 " " " " " "

2½ " " " " " " 3.91 " " " " " "

sur 100 grammes d'eau distillée.

111.73 gr. de la 1<sup>e</sup> solution (poids spéc. 1.0752) ont une vol. de 103.92 cM<sup>3</sup>.

107.82 " " " 2<sup>e</sup> " " " 470) " " " " 102.98 "

103.91 " " " 3<sup>e</sup> " " " 251) " " " " 101.36 "

de sorte que 100 cM<sup>3</sup>. des solutions successives comprennent respectivement:

7.217 gr., 4.855 gr., 2.467 gr. de sel anhydre,

et ces nombres sont entre elles, comme

$$2.93 : 1.97 : 1$$

*T.*

Les poids transportés en une heure, par un courant d'un ampère, sont:

	7½ ‰	5 ‰	2½ ‰
Vase N <sup>o</sup> . 1....	6.82 gr.	10.25 gr.	21.40 gr.
" " 2....	8.02 "	12.40 "	24.10 "
" " 3....	10.00 "	15.04 "	29.60 "
" " 4....	6.64 "	10.60 "	19.81 "
" " 5....	6.70 "	10.40 "	19.60 "
" " 6....	10.15 "	14.35 "	28.50 "

Les inverses de ces nombres sont entre elles comme:

$$\begin{array}{lll} 3.14 & : & 2.10 & : & 1 \\ 3.00 & : & 1.95 & : & 1 \\ 2.96 & : & 1.97 & : & 1 \\ 3.00 & : & 1.87 & : & 1 \\ 2.93 & : & 1.89 & : & 1 \\ 2.81 & : & 2.05 & : & 1 \end{array}$$

ou, en moyenne, comme:

$$2.97 : 1.97 : 1$$

$S$ .

Les pressions latérales sont:

	$7\frac{1}{2} \text{ ‰}$	$5 \text{ ‰}$	$2\frac{1}{2} \text{ ‰}$
Vase N <sup>o</sup> . 1 . . . .	2274 gr.	2216 gr.	2168 gr.
" " 2 . . . .	54 "	2196 "	49 "
" " 3 . . . .	47 "	90 "	42 "
" " 4 . . . .	40 "	83 "	35 "
" " 5 . . . .	67 "	2210 "	62 "
" " 6 . . . .	36 "	2173 "	26 "

$Q$ .

Les poids, expulsés en une heure, par la pression latérale des solutions sont:

	$7\frac{1}{2} \text{ ‰}$	$5 \text{ ‰}$	$2\frac{1}{2} \text{ ‰}$
Vase N <sup>o</sup> . 1.	20.45 gr.	23.50 gr.	25.80 gr.
" " 2.	17.65 "	20.58 "	23.50 "
" " 3.	14.76 "	18.50 "	19.80 "
" " 4.	16.35 "	19.60 "	23.12 "
" " 5.	11.85 "	13.61 "	15.50 "
" " 6.	14.20 "	16.71 "	17.90 "

$$K = \frac{T}{Q} \cdot S.$$

Les forces transportantes sont:

	$7\frac{1}{2} \text{ ‰}$	
Vase N <sup>o</sup> . 1 . . . .	$\frac{6.82}{20.45}$	$\cdot 2274 \text{ gr.} = 758 \text{ gr.}$
" " 2 . . . .	$\frac{8.02}{17.65}$	$\cdot 2254 \text{ " } = 1024 \text{ "}$
" " 3 . . . .	$\frac{10.03}{14.76}$	$\cdot 2247 \text{ " } = 1528 \text{ "}$
" " 4 . . . .	$\frac{6.64}{16.35}$	$\cdot 2240 \text{ " } = 910 \text{ "}$
" " 5 . . . .	$\frac{6.70}{11.85}$	$\cdot 2267 \text{ " } = 1286 \text{ "}$
" " 6 . . . .	$\frac{10.15}{14.20}$	$\cdot 2230 \text{ " } = 1594 \text{ "}$

5 %

Vase N <sup>o</sup> .	1...	$\frac{10.25}{23.50}$	· 2216 gr. =	967 gr.
"	" 2...	$\frac{12.40}{20.58}$	· 2196 " =	1328 "
"	" 3...	$\frac{15.04}{18.50}$	· 2190 " =	1873 "
"	" 4...	$\frac{10.60}{19.60}$	· 2183 " =	1180 "
"	" 5...	$\frac{10.40}{13.61}$	· 2210 " =	1693 "
"	" 6...	$\frac{14.35}{16.70}$	· 2173 " =	2127 "

2½ %

Vase N <sup>o</sup> .	1...	$\frac{21.40}{25.80}$	· 2168 gr. =	1800 gr.
"	" 2...	$\frac{24.10}{23.50}$	· 2149 " =	2212 "
"	" 3...	$\frac{29.60}{19.80}$	· 2142 " =	3129 "
"	" 4...	$\frac{19.81}{23.12}$	· 2135 " =	1840 "
"	" 5...	$\frac{19.60}{15.50}$	· 2162 " =	2742 "
"	" 6...	$\frac{28.50}{17.90}$	· 2126 " =	3385 "

d'où il suit :

$$\begin{aligned}
 K' : K'' : K''' &= 758 : 967 : 1800 = 1 : 1.27 : 2.37 \\
 &= 1024 : 1328 : 2212 = 1 : .30 : .16 \\
 &= 1528 : 1873 : 3129 = 1 : .23 : .06 \\
 &= 910 : 1180 : 1840 = 1 : .30 : .02 \\
 &= 1286 : 1693 : 2742 = 1 : .32 : .13 \\
 &= 1594 : 2127 : 3385 = 1 : .33 : .12
 \end{aligned}$$

ou, en moyenne,

$$K' : K'' : K''' = 1 : 1.29 : 2.15.$$

-----

$$AV$$

Les rapports des différences potentielles sont:

		7½ %	5 %	2½ %
Vase N <sup>o</sup> . 1.	$AV' : AV'' : AV''' =$	0.708	0.954	1.554
" " 2.		.750	.966	.554
" " 3.		.792	.984	.584
" " 4.		.900	1.236	.824
" " 5.		.834	.068	.788
" " 6.		.918	.206	.908

La moyenne de ces rapports est comme

$$1 : 1.30 : 2.09.$$

— — —

$$E = \frac{K}{AV}.$$

	7½ %	5 %	2½ %
Vase N <sup>o</sup> . 1.	$E' = \frac{758}{0.708} = 1071$	$E'' = \frac{967}{0.954} = 1014$	$E''' = \frac{1800}{1.554} = 1158$
" " 2.	$= \frac{1024}{0.750} = 1365$	$= \frac{1328}{0.966} = 1375$	$= \frac{2212}{1.554} = 1423$
" " 3.	$= \frac{1528}{0.792} = 1929$	$= \frac{1873}{0.984} = 1907$	$= \frac{3129}{1.584} = 1975$
" " 4.	$= \frac{910}{0.900} = 1011$	$= \frac{1180}{1.236} = 955$	$= \frac{1840}{1.824} = 1014$
" " 5.	$= \frac{1286}{0.834} = 1542$	$= \frac{1693}{1.068} = 1585$	$= \frac{2742}{1.788} = 1534$
" " 6.	$= \frac{1594}{0.918} = 1736$	$= \frac{2127}{1.206} = 1764$	$= \frac{3385}{1.908} = 1774$

Pour les charges moyennes, qu'une vase obtient par le contact des trois solutions de concentration différente, on a donc successivement:

$$1442 \pm 99.8 ; 1433 \pm 107.9 ; 1446 \pm 99.2$$

de sorte que ces charges sont ostensiblement égales.



7½ gr. de sel anhydre, équivalant à 12.28 gr. de sel cristallisé.

5 " " " " " " 8.19 " " " "

2½ " " " " " " 4.09 " " " "

sur 100 grammes d'eau distillée.

112.28 gr. de la 1<sup>e</sup> solution (poids spéc. 1.0772) = 104.65 cM<sup>3</sup>.

108.19 " " " 2<sup>e</sup> " ( " " 497) = 103.06 "

104.09 " " " 3<sup>e</sup> " ( " " 264) = 101.40 "

de sorte que 100 cM<sup>3</sup>. des solutions successives contiennent respectivement

7.166 gr., 4.851 gr., 2.464 gr. de sel anhydre

nombres qui sont entre elles comme

$$2.91 : 1.97 : 1.$$

*T.*

Les poids transportés en une heure, par un courant d'un ampère, sont:

Vase N <sup>o</sup> .	7...	7½ %	5 %	2½ %
7...	6.80 gr.	10.36 gr.	19.90 gr.	
" "	8....	8.45 "	12.30 "	25.47 "
" "	9....	10.32 "	15.25 "	31.35 "
" "	10....	8.15 "	12.06 "	23.30 "
" "	11....	10.15 "	15.38 "	31.46 "
" "	12....	5.80 "	9.04 "	17.34 "

Les inverses de ces nombres sont entre elles comme:

$$\begin{aligned} 2.93 &: 1.92 : 1 \\ 3.14 &: 2.07 : 1 \\ 3.04 &: 2.06 : 1 \\ 2.86 &: 1.93 : 1 \\ 3.10 &: 2.04 : 1 \\ 2.99 &: 1.92 : 1 \end{aligned}$$

ou, en moyenne, comme:

$$3.01 : 1.99 : 1$$

*S.*

Les pressions latérales sont:

Vase N <sup>o</sup> .	7...	7½ %	5 %	2½ %
7...	2242 gr.	2194 gr.	2145 gr.	
" "	8....	69 "	2220 "	71 "
" "	9....	75 "	26 "	77 "
" "	10....	82 "	33 "	83 "
" "	11....	66 "	17 "	68 "
" "	12....	41 "	192 "	44 "

Q.

Les poids, expulsés en une heure par la pression latérale des solutions, sont:

		7½ %	5 %	2½ %
Vase N°.	7....	18.72 gr.	20.47 gr.	24.55 gr.
" "	8....	16.28 "	17.53 "	21.15 "
" "	9....	15.40 "	16.84 "	20.63 "
" "	10....	9.50 "	10.35 "	11.75 "
" "	11....	16.25 "	20.84 "	22.27 "
" "	12....	13.45 "	15.48 "	17.30 "

$$K = \frac{T}{Q} \cdot S.$$

Les forces transportantes sont:

		7½ %	
Vase N°.	7....	6.80	
		18.72	2251 gr. = 814 gr.
" "	8....	8.45	
		16.28	2278 " = 1195 "
" "	9....	10.32	
		15.00	2284 " = 1525 "
" "	10....	8.15	
		9.50	2286 " = 1949 "
" "	11....	10.15	
		16.25	2274 " = 1415 "
" "	12....	5.80	
		13.45	2250 " = 966 "

		5 %	
Vase N°.	7....	10.36	
		20.47	2194 gr. = 1110 gr.
" "	8....	12.30	
		17.53	2220 " = 1558 "
" "	9....	15.25	
		16.84	2226 " = 2017 "
" "	10....	12.06	
		10.35	2233 " = 2602 "
" "	11....	15.38	
		20.84	2217 " = 1924 "
" "	12....	9.04	
		15.48	2192 " = 1284 "

			$2\frac{1}{2}\%$		
Vase N°.	7...		$\frac{19.90}{24.55}$	2145 gr.	= 1617 gr.
"	"	8...	$\frac{25.47}{21.15}$	2171 "	= 2660 "
"	"	9...	$\frac{31.35}{20.63}$	2177 "	= 3309 "
"	"	10...	$\frac{23.30}{11.75}$	2183 "	= 4329 "
"	"	11...	$\frac{31.46}{22.27}$	2168 "	= 3063 "
"	"	12...	$\frac{17.34}{17.30}$	2144 "	= 2144 "

d'où il suit:

$$\begin{aligned}
 K' : K'' : K''' &= 814 : 1110 : 1617 = 1 : 1.36 : 2.00 \\
 &= 1195 : 1558 : 2660 = 1 : 1.30 : 2.20 \\
 &= 1525 : 2017 : 3309 = 1 : 1.32 : 2.17 \\
 &= 1949 : 2602 : 4329 = 1 : 1.34 : 2.22 \\
 &= 1415 : 1924 : 3063 = 1 : 1.35 : 2.16 \\
 &= 966 : 1284 : 2144 = 1 : 1.33 : 2.22
 \end{aligned}$$

ou, en moyenne, comme:

$$K' : K'' : K''' = \mathbf{1 : 1.33 : 2.16.}$$

### $\mathcal{AV}$ .

Les rapports des différences potentielles sont:

			$7\frac{1}{2}\%$	$5\%$	$2\frac{1}{2}\%$
Vase N°.	7.	$\mathcal{AV}' : \mathcal{AV}'' : \mathcal{AV}'''$	$= 0.876 : 1.152 : 1.788$	$= 1 : 1.32 : 2.04$	
"	8.		$= .966 : .356 : 2.094$	$= 1 : 1.40 : 1.97$	
"	9.		$= .918 : .206 : 1.908$	$= 1 : 1.31 : 2.08$	
"	10.		$= 1.122 : .554 : 2.364$	$= 1 : 1.39 : 2.11$	
"	11.		$= 0.918 : .236 : 1.824$	$= 1 : 1.35 : 1.99$	
"	12.		$= .990 : .296 : 2.004$	$= 1 : 1.31 : 2.02$	

ou, en moyenne, comme: **1 : 1.33 : 2.04.**

$$E = \frac{K}{\mathcal{AV}}.$$

			$7\frac{1}{2}\%$		$5\%$		$2\frac{1}{2}\%$
Vase N°.	7..	$E' = \frac{814}{0.876} = 929$		$E'' = \frac{1110}{1.159} = 958$		$E''' = \frac{1617}{1.788} = 904$	
"	8..	$= \frac{1195}{0.996} = 1134$		$= \frac{1558}{1.350} = 1149$		$= \frac{2620}{2.094} = 1250$	
"	9..	$= \frac{1525}{0.968} = 1661$		$= \frac{2017}{1.206} = 1674$		$= \frac{3309}{1.908} = 1734$	
"	10..	$= \frac{1949}{1.122} = 1707$		$= \frac{2602}{1.554} = 1704$		$= \frac{4329}{2.364} = 1831$	
"	11..	$= \frac{1415}{0.918} = 1541$		$= \frac{1924}{1.236} = 1558$		$= \frac{3063}{1.824} = 1674$	
"	12..	$= \frac{966}{0.990} = 976$		$= \frac{1234}{1.296} = 991$		$= \frac{2144}{2.004} = 1070$	

Pour les charges moyennes, qu'une vase obtient par la contact des trois solutions de concentration différente, on a donc :

$$1303 \pm 105, 1319 \pm 103, 1404 \pm 109,$$

de sorte que, en ayant égard aux erreurs probables, ces charges sont ostensiblement égales.

Il paraît de ces tableaux :

1°. que les poids des solutions salines de concentration différente, transportés dans le même temps par un courant d'intensité constante, sont — à cause de la viscosité différente de ces solutions — les réciproques des poids du sel, contenu dans l'unité de volume;

2°. que les valeurs des forces transportantes ( $k$ ) sont directement proportionnelles à celles des différences potentielles ( $\Delta V$ ) et, par cela, les réciproques des coefficients de conductibilité des solutions;

3°. que les vases poreuses, au moyen desquelles le transport s'est fait, sont d'une nature très différente, les poids ( $Q$ ) expulsés par des forces à peu près égales, variant p.e. entre 27.55 gr. (vase N°. 7) et 11.75 gr. (vase N°. 10) pour une solution contenant 2½ % de sulfate de zinc et entre 25.80 gr. (vase N°. 1) et 15.50 gr. (vase N°. 5) pour une qui contient 2½ % de sulfate de cuivre;

4°. que la différence des résistances, qu'une vase oppose à l'écoulement d'une solution contenant 7½ % de sel et à celui d'une solution qui en contient 2½ % est loin d'être égale pour chaque vase; elle varie pour les solutions de sulfate de zinc entre 6.02 et 2.25 gr. et pour les solutions de sulfate de cuivre entre 6.77 et 3.07 gr.;

5°. que des environ deux cent valeurs de la charge libre, qu'entre les limites de l'erreur probable une vase peut obtenir quand elle vient en contact avec une des solutions de concentration différente, il y a quant aux solutions de sulfate de zinc 193 et quant à celles de sulfate de cuivre 113 qui coïncident, ce qui, en ayant à la grande difficulté des recherches de ce genre, ne nous fait pas douter à l'égalité des trois charges.

Il nous reste encore à examiner, surtout dans le but de vérifier ces recherches, jusqu'à quel point le rapport des valeurs  $\frac{1}{k}$  qui en résultent, est en concordance avec celui trouvé dans mon

étude „sur une relation entre les valeurs  $k$  des solutions salines.” <sup>1)</sup>

Il faut pour cela réduire les valeurs observées  $\mathcal{AV}$ , au moyen de l'équation  $\mathcal{AV} = \frac{Id}{km^2}$ , à une même valeur de  $d$  et de  $m$ , pour lesquelles nous prenons  $d = 4.00$  mM. et  $m = 0.400$  mM. Le tableau cité plus haut (pag. 192) nous fournira les données, dont nous avons besoin pour cette réduction.

En faisant ainsi nous trouvons:

$Cu SO_4$ .			$Zn SO_4$ .		
$7\frac{1}{2} \text{ ‰}$			$7\frac{1}{2} \text{ ‰}$		
Vase N <sup>o</sup> . 1...	$0.708 \times \frac{400}{435} \times \frac{235}{160}$	$= 1.062.$	Vase N <sup>o</sup> . 7...	$0.876 \times \frac{400}{500} \times \frac{242}{160}$	$= 1.060.$
" " 2...	$.750 \times \frac{400}{475} \times \frac{235}{160}$	$= 0.928.$	" " 8...	$.966 \times \frac{400}{485} \times \frac{218}{160}$	$= 0.963.$
" " 3...	$.792 \times \frac{400}{475} \times \frac{218}{160}$	$= 1.911.$	" " 9...	$.918 \times \frac{400}{460} \times \frac{221}{160}$	$= .936.$
" " 4...	$.900 \times \frac{400}{492} \times \frac{237}{160}$	$= 1.080.$	" " 10...	$1.122 \times \frac{400}{440} \times \frac{160}{160}$	$= 1.020.$
" " 5...	$.834 \times \frac{400}{450} \times \frac{207}{160}$	$= 0.959.$	" " 11...	$0.918 \times \frac{400}{490} \times \frac{240}{160}$	$= .102.$
" " 6...	$.918 \times \frac{400}{525} \times \frac{218}{160}$	$= 0.944.$	" " 12...	$.990 \times \frac{400}{495} \times \frac{203}{160}$	$= .025.$
	6	5.884		6	6.106
ou, en moyenne: $0.981 \pm 0.063.$			ou, en moyenne: $1.018 \pm 0.053.$		

Donc les valeurs  $1/k$  des deux solutions de concentration égale sont entre elles comme  $0.981 : 1.018 = 1 : 1.04$ ; et dans l'étude que nous venons de citer nous trouvons <sup>2)</sup> pour ce rapport:  $1.395 : 1.657 = 1 : 1.2$ . Si nous comparons les valeurs de  $k$ , trouvées par plusieurs savants par des méthodes directes, il paraît qu'entre les limites des erreurs probables le coefficient de conductibilité électrique d'une solution de sulfate de cuivre est égale à celle d'une solution de sulfate de zinc de concentration égale. Tandisque selon l'un de ces savants ces solutions-ci sont tant soit peu mieux conductibles, l'autre attribue la priorité à celles-là.

Venu à la fin de ces recherches, je veux encore relever qu'elles font voir, comment les deux lois du transport des solutions salines, que jusqu'ici nous déduisions de l'observation seule, sont le résultat du concours de trois forces: la différence potentielle du courant

<sup>1)</sup> Archives du Musée Teyler, S. II, T. XI, pag. 115.

<sup>2)</sup> Ibid. — pag. 118.

aux deux parois d'une cloison poreuse, l'action de la charge libre du fluide contenu dans ses pores et la résistance opposée au mouvement du fluide par sa viscosité.

Il est clair que, ce rapport consol étant trouvé, il n'est plus longtemps nécessaire de limiter la validité de ces lois aux solutions salines seules; qu'elles sont **les lois selon lesquelles le courant électrique transporte chaque fluide par une cloison poreuse.**

HAARLEM, janvier 1908.

---

## Appendice

## I.

## Examen des vases.

Hauteur de l'eau distillée dans toutes les vases:  $h = 142$  mM.

	VASE N <sup>o</sup> . 1.		VASE N <sup>o</sup> . 2.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	68,5 mM.	76,5 mM.	68,5 mM.	77,0 mM.
" " mi-hauteur...	67,0 "	75,0 "	66,0 "	75,0 "
" au fond.....	65,0 "	75,0 "	64,0 "	75,0 "
	$\frac{200,5}{3}$ "	$\frac{226,5}{3}$ "	$\frac{198,5}{3}$ "	$\frac{227,0}{3}$ "
	66,8 mM.	75,5 mM.	66,2 mM.	75,7 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2} (75,5 - 66,8) = 4,35$ mM.		$d = \frac{1}{2} (75,7 - 66,2) = 4,75$ mM.	
Pression latérale.....	$S = \pi \times 142^2 \times 33,4 \times 1 \text{ gr.} = 2115 \text{ gr.}$		$S = \pi \times 142^2 \times 33,1 \times 1 \text{ gr.} = 2096 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 26,86 \text{ gr. d'eau.}$		$Q = 24,45 \text{ gr. d'eau.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0,485 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0,485 \text{ mM.}$	

	VASE N <sup>o</sup> . 3.		VASE N <sup>o</sup> . 4.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	67,5 mM.	76,5 mM.	68,5 mM.	77,0 mM.
" " mi-hauteur...	65,5 "	75,0 "	66,0 "	75,0 "
" au fond.....	65,0 "	75,0 "	63,0 "	75,0 "
	$\frac{198,0}{3}$ "	$\frac{226,5}{3}$ "	$\frac{197,5}{3}$ "	$\frac{227,0}{3}$ "
	66,0 mM.	75,5 mM.	65,8 mM.	75,7 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2} (75,5 - 66,0) = 4,75$ mM.		$d = \frac{1}{2} (75,7 - 65,85) = 4,92$ mM.	
Pression latérale.....	$S = \pi \times 142^2 \times 33,0 \times 1 \text{ gr.} = 2090 \text{ gr.}$		$S = \pi \times 142^2 \times 32,9 \times 1 \text{ gr.} = 2083 \text{ gr.}$	
sous laq. il efflue en 1 h.	$Q = 20,90 \text{ gr. d'eau.}$		$Q = 23,84 \text{ gr. d'eau.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0,467 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0,487 \text{ mM.}$	

	VASE N <sup>o</sup> . 5.		VASE N <sup>o</sup> . 6.	
	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	68,0 mM.	77,5 mM.	67,00 mM.	77,0 mM.
" " mi-hauteur...	67,0 "	75,0 "	65,50 "	76,0 "
" au fond.....	65,0 "	74,5 "	64,00 "	76,0 "
	$\frac{200,0}{3}$ "	$\frac{227,0}{3}$ "	$\frac{196,5}{3}$ "	$\frac{228,0}{3}$ "
	66,7 mM.	75,7 mM.	65,5 mM.	76,0 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2} (75,7 - 66,7) = 4,00$ mM.		$d = \frac{1}{2} (76,0 - 65,5) = 5,25$ mM.	
Pression latérale.....	$S = \pi \times 142^2 \times 33,35 \times 1 \text{ gr.} = 2109 \text{ gr.}$		$S = \pi \times 142^2 \times 32,75 \times 1 \text{ gr.} = 2058 \text{ gr.}$	
sous laq. il effluait en 1 h.	$Q = 20,10 \text{ gr. d'eau.}$		$Q = 18,40 \text{ gr. d'eau.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0,455 \text{ mM.}$		$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0,467 \text{ mM.}$	

VASE N<sup>o</sup>. 7.

	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	67.25 mM.	77.00 mM.
" " mi-hauteur...	66.25 "	75.50 "
" au fond.....	64.50 "	75.50 "
	198.0 "	228.0 "
	3 ———	3 ———
	66.0 mM.	76.0 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2} (76.0 - 66.0) = 5.00 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \times 142^2 \times 33.00 \times 1 \text{ gr.} = 2090 \text{ gr.}$	
sous laq. il effluait en 1 h.	$Q = 24.35 \text{ gr. d'eau.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.492 \text{ mM.}$	

VASE N<sup>o</sup>. 8.

	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	68.5 mM.	77.0 mM.
" " mi-hauteur...	67.0 "	75.0 "
" au fond.....	65.0 "	74.5 "
	200.5 "	226.5 "
	3 ———	3 ———
	66.8 mM.	75.5 mM.
Épaisseur moyenne.....	$d = \frac{1}{2} (75.5 - 66.8) = 4.35 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \times 142^2 \times 33.4 \times 1 \text{ gr.} = 2115 \text{ gr.}$	
sous laq. il effluait en 1 h.	$Q = 23.15 \text{ gr. d'eau.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.476 \text{ mM.}$	

VASE N<sup>o</sup>. 9.

	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau	68.25 mM.	77.5 mM.
" " mi-hauteur...	67.75 "	75.5 "
" au fond.....	65.00 "	75.5 "
	201.00 "	228.5 "
	3 ———	3 ———
	67.0 mM.	76.2 mM.
Épaisseur moyenne.....	$\frac{1}{2} (76.2 - 67.0) = 4.6 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$\pi \times 142^2 \times 33.5 \times 1 \text{ gr.} = 2121 \text{ gr.}$	
sous laq. il effluait en 1 h.	$Q = 23.74 \text{ gr. d'eau.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.221 \text{ mM.}$	

VASE N<sup>o</sup>. 10.

	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	69.0 mM.	77.0 mM.
" " mi-hauteur...	67.0 "	76.0 "
" au fond.....	65.5 "	75.0 "
	201.5 "	228.0 "
	3 ———	3 ———
	67.2 mM.	76.0 mM.
Épaisseur moyenne.....	$\frac{1}{2} (76.0 - 67.2) = 4.4 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$\pi \times 142^2 \times 33.6 \times 1 \text{ gr.} = 2127 \text{ gr.}$	
sous laq. il effluait en 1 h.	$Q = 12.21 \text{ gr. d'eau.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.400 \text{ mM.}$	

VASE N<sup>o</sup>. 11.

	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	69.0 mM.	77.0 mM.
" " mi-hauteur...	66.0 "	76.5 "
" au fond.....	65.0 "	76.0 "
	200.0 "	229.5 "
	3 ———	3 ———
	66.7 mM.	76.5 mM.
Épaisseur moyenne.....	$\frac{1}{2} (76.5 - 66.7) = 4.9 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \times 142^2 \times 33.35 \times 1 \text{ gr.} = 2115 \text{ gr.}$	
sous laq. il effluait en 1 h.	$Q = 24.6 \text{ gr. d'eau.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.490 \text{ mM.}$	

VASE N<sup>o</sup>. 12.

	Int.	Ext.
Diamètre à niveau d'eau.	67.75 mM.	77.25 mM.
" " mi-hauteur...	66.25 "	75.50 "
" au fond.....	66.00 "	75.00 "
	198.00 "	227.25 "
	3 ———	3 ———
	66.0 mM.	75.9 mM.
Épaisseur moyenne.....	$\frac{1}{2} (75.9 - 66.0) = 4.95 \text{ mM.}$	
Pression latérale.....	$S = \pi \times 142^2 \times 33.0 \times 1 \text{ gr.} = 2009 \text{ gr.}$	
sous laq. il effluait en 1 h.	$Q = 17.45 \text{ gr. d'eau.}$	
Porosité relative.....	$m = \sqrt[3]{\frac{Q \cdot d}{S}} = 0.412 \text{ mM.}$	

## Détermination

de

 $S', S'', S'''; Q', Q'', Q'''; T', T'', T'''; V', V'', V'''$  $CuSO_4$ .

Vase N°. 1.

7½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution 1.0752.

 $S' = 1.0752 \times 2115 \text{ gr.} = 2274 \text{ gr.}$  $I = 1 \text{ Amp.}$ 

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	8 <sup>s</sup>	...	10 gouttes.
10	8			20	16		10	"
20	16			30	22		10	"
30	22			40	28		10	"
40	28			50	29		10	"
50	29		10 <sup>h</sup>	0	25		10	"

Poids des 60 gouttes: 60 gouttes.

 $T' = 6.82 \text{ gr.}$  $AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 18°, correspondant à une intensité de 0.00118 Amp.

 $AV' = 600 \times 0.00118 = 0.708 \text{ Volt.}$ 

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0479.

 $S'' = 1.0479 \times 2115 \text{ gr.} = 2216 \text{ gr.}$ 

sous quelle pression il effluait en une heure:

 $Q'' = 23.50 \text{ gr.}$  $I = 1 \text{ Amp.}$ 

Transport.

2 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	2 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	...	16 gouttes.
10	0			20	6		16	"
20	6			30	20		16	"
30	20			40	0		15	"
40	0			50	21		16	"
50	21		3 <sup>h</sup>	0	37		16	"

Poids des 95 gouttes: 95 gouttes.

 $T'' = 10.25 \text{ gr.}$

$AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $23^{\circ}.5$ , correspondant à une intensité de 0.00159 Amp.

$$AV'' = 0.00159 \times 600 = 0.954 \text{ Volt.}$$

 $2\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0251.

$$S''' = 1.0251 \times 2115 \text{ gr.} = 2168 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 25.80 \text{ gr.}$$

 $I = 1$  Amp.

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	8s	...	31 gouttes.
10	8			20	0	30		"
20	0			30	13	31		"
30	13			40	2	30		"
40	2			50	10	31		"
50	10			10h	0	18		31 "

Poids des 184 gouttes: 184 gouttes.

$$T''' = 21.40 \text{ gr.}$$

 $AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $34^{\circ}$ , correspondant à une intensité de 0.00259 Amp.

$$AV''' = 0.00259 \times 600 = 1.554 \text{ Volt.}$$

Vase N°. 2.

 $7\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0752.

$$S' = 1.0752 \times 2096 \text{ gr.} = 2254 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q' = 17.65 \text{ gr.}$$

$I = 1$  Amp.

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	35 <sup>s</sup>	...	12 gouttes.
10	35			20	15		11	"
20	15			30	10		11	"
30	10			40	9		11	"
40	9			50	2		11	"
50	2		10 <sup>h</sup>	0	47		12	"

Poids des 68 gouttes: 68 gouttes.

 $T' = 8.02$  gr. $\Delta V$ .

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $19^\circ$ , correspondant à une intensité de 0.00125 Amp.

$$\Delta V' = 600 \times 0.00125 = 0.750 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0479.

$$S'' = 1.0479 \times 2096 \text{ gr.} = 2196 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 20.58 \text{ gr.}$$

 $I = 1$  Amp.

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	10 <sup>s</sup>	...	18 gouttes.
10	10			20	6		18	"
20	6			30	15		18	"
30	15			40	10		18	"
40	10			50	32		19	"
50	32		10 <sup>h</sup>	0	22		18	"

Poids des 109 gouttes: 109 gouttes.

$$T'' = 12.40 \text{ gr.}$$

 $\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $24^\circ$ , correspondant à une intensité de 0.00161 Amp.

$$\Delta V'' = 0.00161 \times 600 = 0.966 \text{ Volt.}$$

 $2\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0251.

$$S''' = 1.0251 \times 2096 \text{ gr.} = 2149 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 23.50 \text{ gr.}$$

$I = 1$  Amp.

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	8 <sup>s</sup>	...	34 gouttes.
10	8			20	13		34	"
20	13			30	5		34	"
30	5			40	2		34	"
40	2			50	0		34	"
50	0		10 <sup>h</sup>	0	16		35	"

Poids des 205 gouttes: 205 gouttes.

 $T''' = 24.10$  gr. $\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 34°, correspondant à une intensité de 0.00259 Amp.

 $\Delta V''' = 600 \times 0.00259 = 1.554$  Volt.

Vase N°. 3.

 $CuSO_4$ .

7½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0752.

 $S' = 1.0752 \times 2099$  gr. = 2247 gr.

sous quelle pression il effluait en une heure:

 $Q' = 1476$  gr. $I = 1$  Amp.

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	15 <sup>s</sup>	...	15 gouttes.
10	15			20	28		15	"
20	28			30	0		14	"
30	0			40	14		15	"
40	14			50	31		15	"
50	31		10 <sup>h</sup>	0	10		14	"

Poids des 88 gouttes: 88 gouttes.

 $T' = 10.00$  gr. $\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 20°, correspondant à une intensité de 0.00132 Amp.

 $\Delta V' = 600 \times 0.00132 = 0.792$  Volt.

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0479.

$$S'' = 1.0479 \times 2090 \text{ gr.} = 2190 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure :

$$Q'' = 18.50 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	1s	...	22 gouttes.
10	1			20	15		23	"
20	15			30	25		23	"
30	25			40	5		22	"
40	5			50	21		23	"
50	1			10h	0	0	22	"

Poids des 135 gouttes: 135 gouttes.

$$T'' = 15.04 \text{ gr.}$$

$AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $24^{\circ}5$ , correspondant à une intensité de 0.00164 Amp.

$$AV'' = 600 \times 0.00164 = 0.984 \text{ Volt.}$$

$2\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0251.

$$S''' = 1.0251 \times 2190 \text{ gr.} = 2245 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure :

$$Q''' = 19.80 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	0s	...	40 gouttes.
10	0			20	4		41	"
20	4			30	8		42	"
30	8			40	6		42	"
40	6			50	8		42	"
50	8			10h	0	7	42	"

Poids des 249 gouttes: 249 gouttes.

$$T''' = 29.60 \text{ gr.}$$

$AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $34^{\circ}5$ , correspondant à une intensité de 0.00264 Amp.

$$AV''' = 600 \times 0.00264 = 1.584 \text{ Volt.}$$

## Vase N°. 4.

7½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0752.

$$S' = 1.0752 \times 2083 \text{ gr.} = 2240 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q' = 10.35 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	34s	...	13 gouttes.
10	34			20	3		12	"
20	3			30	19		13	"
30	19			40	27		13	"
40	27			50	31		13	"
50	31		10h	0	35		13	"

Poids des 77 gouttes. 77 gouttes.

$$T' = 6.64 \text{ gr.}$$

$\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 22°5, correspondant à une intensité de 0.00150 Amp.

$$\Delta V' = 600 \times 0.00150 = 0.900 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0479.

$$S'' = 1.0479 \times 2.083 \text{ gr.} = 2183 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 10.60 \text{ gr. d'eau.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	15s	...	19 gouttes.
10	15			20	28		19	"
20	28			30	10		18	"
30	10			40	24		19	"
40	24			50	8		18	"
50	8		10h	0	12		19	"

Poids des 112 gouttes: 112 gouttes.

$$T'' = 10.60 \text{ gr.}$$

$\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 29°, correspondant à une intensité de 0.00206 Amp.

$$\Delta V'' = 600 \times 0.00206 = 1.236 \text{ Volt.}$$

$2\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0251.

$$S'' = 1.0251 \times 2083 \text{ gr.} = 2135 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure :

$$Q'' = 23.12 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	15 <sup>s</sup>	...	35 gouttes.
10	15			20	3		34	"
20	3			30	10		35	"
30	10			40	4		34	"
40	4			50	13		35	"
50	13		10 <sup>h</sup>	0	2		34	"

Poids des 207 gouttes: 207 gouttes.

$$T''' = 19.81 \text{ gr.}$$

$\Delta V.$

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $38^\circ$ , correspondant à une intensité de 0.00304 Amp.

$$\Delta V''' = 600 \times 0.00304 = 1.824 \text{ Volt.}$$

Vase N°. 5.

$7\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau.

Poids spécifique de la solution: 1.0752.

$$S' = 1.0752 \times 2109 \text{ gr.} = 2267 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure :

$$Q' = 11.85 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	33 <sup>s</sup>	...	11 gouttes.
10	33			20	36		11	"
20	36			30	45		11	"
30	45			40	35		11	"
40	35			50	28		11	"
50	28		10 <sup>h</sup>	0	17		11	"

Poids des 66 gouttes: 66 gouttes.

$$T' = 6.70 \text{ gr.}$$

$\Delta V.$

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille avait une déclinaison de  $21^\circ$ , correspondant à une intensité de 0.00139 Amp.

$$\Delta V' = 600 \times 0.00139 = 0.834 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 grammes d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0479.

$$S'' = 1.0479 \times 2109 \text{ gr.} = 2210 \text{ gr.,}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 13.61 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	5s	...	17 gouttes.
10	5			20	16			17 "
20	16			30	19			17 "
30	19			40	28			17 "
40	28			50	0			16 "
50	0			10h	0	6		17 "

Poids des 101 gouttes: 101 gouttes.

$$T'' = 10.40 \text{ gr.}$$

$\Delta V.$

Résistance introduite: 600 ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $26^\circ$ , correspondant à une intensité de 0.00178 Amp.

$$\Delta V'' = 600 \times 0.00178 = 1.068 \text{ Volt.}$$

$2\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0251.

$$S''' = 1.0251 \times 2109 \text{ gr.} = 2162 \text{ gr.,}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 15.50 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	5s	...	31 gouttes.
10	5			20	12			31 "
20	12			30	1			30 "
30	1			40	8			31 "
40	8			50	14			31 "
50	14			10h	0	5		30 "

Poids des 184 gouttes: 184 gouttes.

$$T''' = 19.60 \text{ gr.}$$

$\Delta V.$

Résistance introduite: 600 ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $37^\circ 5'$ , correspondant à une intensité de 0.00298 Amp.

$$\Delta V''' = 600 \times 0.00298 = 1.788 \text{ Volt.}$$

## Vase N°. 6.

7½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0752.

$$S' = 1.0752 \times 2074 \text{ gr.} = 2230 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q' = 14,20 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

## Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	27s	...	19 gouttes.
10	27			20	4		17	"
20	4			30	0		17	"
30	0			40	37		18	"
40	37			50	32		17	"
50	32		10h	0	27		17	"

Poids des 105 gouttes: 105 gouttes.

$$T' = 10.15 \text{ gr.}$$

 $AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 23°, correspondant à une intensité de 0.00153 Amp.

$$AV' = 600 \times 0.00153 = 0.918 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0479,

$$S'' = 1.0479 \times 2074 \text{ gr.} = 2173 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 16.70 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

## Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	2s	...	24 gouttes.
10	2			20	7		24	"
20	7			30	13		24	"
30	13			40	17		24	"
40	17			50	19		24	"
50	19		10h	0	17		24	"

Poids des 144 gouttes: 144 gouttes.

$$T'' = 14.35 \text{ gr.}$$

 $AV$ 

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 28°5, correspondant à une intensité de 0.00201 Amp.

$$AV'' = 600 \times 0.00201 = 1.206 \text{ Volt.}$$

2½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0251.

$$S''' = 1.0251 \times 2074 = 2126 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 17.90 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	2s	...	47 gouttes.
10	2			20	5		47	"
20	5			30	7		47	"
30	7			40	1		46	"
40	1			50	3		47	"
50	3		10h	0	4		47	"

Poids des 281 gouttes: 281 gouttes.

$$T''' = 28.50 \text{ gr.}$$

$\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 39°, correspondant à une intensité de 0.00318 Amp.

$$\Delta V''' = 600 \times 0.00318 = 1.908 \text{ Volt.}$$

$Zn SO_4$ .

Vase N°. 7.

7½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0772.

$$S' = 1.0772 \times 2090 \text{ gr.} = 2251 \text{ gr.,}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q' = 21.72 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	0s	...	11 gouttes.
10	0			20	38		11	"
20	38			30	25		11	"
30	25			40	14		10	"
40	14			50	48		11	"
50	48		10h	0	18		10	"

Poids des 64 gouttes: 64 gouttes.

$$T' = 6.80 \text{ gr.}$$

$\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 22°, correspondant à une intensité de 0.00146 Amp.

$$\Delta V' = 600 \times 0.00146 = 0.876 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0497.

$$S'' = 1.0497 \times 2090 \text{ gr.} = 2194 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 23.47 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	17s	...	18	gouttes.
10	17			20	8			17	"
20	8			30	35			18	"
30	35			40	20			17	"
40	20			50	5			17	"
50	5			10h	0	22		18	"

Poids des 105 gouttes: 105 gouttes

$$T'' = 10.36 \text{ gr.}$$

$AV$ .

Résistance introduite: 600 ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $27^{\circ}.5$ , correspondant à 0.00192 Amp.

$$AV'' = 600 \times 0.00192 = 1.152 \text{ Volt.}$$

$2\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0264.

$$S''' = 1.0264 \times 2090 \text{ gr.} = 2145 \text{ gr.,}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 19.90 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	16s	...	34	gouttes.
10	16			20	5			33	"
20	5			30	14			34	"
30	14			40	6			33	"
40	6			50	16			34	"
50	16			10h	0	8		33	"

Poids des 201 gouttes: 201 gouttes.

$$T''' = 19.90 \text{ gr.}$$

$AV$ .

Résistance introduite: 600 ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $37^{\circ}.5$ , correspondant à une intensité de 0.00298 Amp.

$$AV''' = 600 \times 0.00298 = 1.788 \text{ Volt.}$$

## Vase N°. 8.

7 $\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0772.

$$S' = 1.0772 \times 2115 \text{ gr.} = 2278 \text{ gr.,}$$

sous quelle pression il effluait en une heure.

$$Q' = 16.28 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	24 <sup>s</sup>	...	15 gouttes.
10	24			20	35		14	"
20	35			30	13		14	"
30	13			40	8		14	"
40	8			50	29		15	"
50	29	10 <sup>h</sup>	0	13			14	"

Poids des 86 gouttes: 86 gouttes.

$$T'' = 8.45 \text{ gr.}$$

$\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de

24°, correspondant à 0.00161 Amp.

$$\Delta V'' = 600 \times 0.00161 = 0.966 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0497.

$$S'' = 1.0497 \times 2115 \text{ gr.} = 2220 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 17.53 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	13 <sup>s</sup>	...	22 gouttes.
10	13			20	3		21	"
20	3			30	20		22	"
30	20			40	15		21	"
40	15			50	8		21	"
50	8	10 <sup>h</sup>	0	23			22	"

Poids des 129 gouttes: 129 gouttes.

$$T'' = 12.30 \text{ gr.}$$

$\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de

30°.5, correspondant à une intensité de 0.00226 Amp.

$$\Delta V'' = 600 \times 0.00226 = 1.356 \text{ Volt.}$$

2½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0264.

$$S''' = 1.0264 \times 2115 \text{ gr.} = 2171 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 24.15 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	1s	...	41 gouttes.
10	1			20	8		41	"
20	8			30	2		40	"
30	2			40	11		41	"
40	11			50	4		40	"
50	4		10h	0	12		41	"

Poids des 244 gouttes: 244 gouttes.

$$T''' = 25.47 \text{ gr.}$$

$AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 41°, correspondant à une intensité de 0.00349 Amp.

$$AV' = 600 \times 0.00349 = 2.094 \text{ Volt.}$$

Vase N°. 9.

7½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0772.

$$S' = 1.0772 \times 2121 \text{ gr.} = 2284 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q' = 15.40 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	2s	...	18 gouttes.
10	2			20	7		18	"
20	7			30	9		18	"
30	9			40	22		18	"
40	22			50	3		17	"
50	3		10h	0	17		18	"

Poids des 107 gouttes: 107 gouttes.

$$T' = 10.32 \text{ gr.}$$

$AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 22°, correspondant à une intensité de 0.00153 Amp.

$$AV' = 600 \times 0.00153 = 0.918 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0497.

$$S'' = 1.0497 \times 2121 \text{ gr.} = 2226 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 16.835 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.									
9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	19 <sup>s</sup>	...	26	gouttes.
	10	19			20	10		25	"
	20	10			30	21		26	"
	30	21			40	14		25	"
	40	14			50	9		25	"
	50	9		10 <sup>h</sup>	0	5		25	"
Poids des 152 gouttes:								152	gouttes.
$T'' = 15.25 \text{ gr.}$									

$AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $28^{\circ}.5$ , correspondant à une intensité de 0.00201 Amp.

$$AV'' = 600 \times 0.00201 \text{ Amp.} = 1.206 \text{ Volt.}$$

$2\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau

Poids spécifique de la solution: 1.0264.

$$S''' = 1.0264 \times 2121 \text{ gr.} = 2177 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 20.625 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.									
9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	...	50	gouttes.
	10	0			20	11		51	"
	20	11			30	0		50	"
	30	9			40	9		50	"
	40	9			50	8		50	"
	50	8		10 <sup>h</sup>	0	8		50	"
Poids des 301 gouttes:								301	gouttes.
$T''' = 31.35 \text{ gr.}$									

$AV$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $39^{\circ}$ , correspondant à une intensité de 0.00318 Amp.

$$AV''' = 600 \times 0.00318 = 1.908 \text{ Volt.}$$

## Vase N°. 10.

7½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0772.

$$S' = 1.0772 \times 2127 \text{ gr.} = 2286 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q' = 9.50 \text{ gr.}$$

 $I = 1 \text{ Amp.}$ 

## Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	26 <sup>s</sup>	...	15 gouttes.
10	26			20	25		14	"
20	25			30	39		14	"
30	39			40	31		14	"
40	31			50	3		13	"
50	3		10 <sup>h</sup>	0	10		14	"

Poids des 84 gouttes: 84 gouttes.

$$T' = 8.15 \text{ gr.}$$

 $\Delta V.$ 

Résistance introduite:

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 27°, correspondant à 0.00187 Amp.

$$\Delta V' = 600 \times 0.00187 = 1.122 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0497.

$$S'' = 1.0497 \times 2127 = 2233 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 10.35 \text{ gr.}$$

 $I = 1 \text{ Amp.}$ 

## Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	16 <sup>s</sup>	...	22 gouttes.
10	16			20	3		21	"
20	3			30	17		22	"
30	17			40	5		21	"
40	5			50	16		22	"
50	16		10 <sup>h</sup>	0	5		21	"

Poids des 129 gouttes: 129 gouttes.

$$T'' = 12.06 \text{ gr.}$$

 $\Delta V.$ 

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 34°, correspondant à une intensité de 0.00259 Amp.

$$\Delta V'' = 600 \times 0.00259 = 1.554 \text{ Volt.}$$

2½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0264.

$$S''' = 1.0264 \times 2127 \text{ gr.} = 2183 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 11.75 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	5s	...	39 gouttes.
10	5			20	7			39 "
20	7			30	4			39 "
30	4			40	0			39 "
40	0			50	12			40 "
50	12			10	0	10		39 "

Poids des 235 gouttes: 235 gouttes.

$$T''' = 23.30 \text{ gr.}$$

$\Delta V.$

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 43°.5, correspondant à une intensité de 0.00394 Amp.

$$\Delta V''' = 600 \times 0.00394 = 2.364 \text{ Volt.}$$

Vase N°. 11.

7½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0772.

$$S' = 1.0772 \times 2115 \text{ gr.} = 2274 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q' = 16.25 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	20s	...	17 gouttes.
10	20			20	33			17 "
20	33			30	14			16 "
30	14			40	0			16 "
40	0			50	17			17 "
50	17			10h	0	16		16 "

Poids des 99 gouttes: 99 gouttes.

$$T' = 10.15 \text{ gr.}$$

$\Delta V.$

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 23°, correspondant à une intensité de 0.00153 Amp.

$$\Delta V' = 600 \times 0.00153 = 0.918 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0497.

$$S'' = 1.0497 \times 2115 \text{ gr.} = 2217 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 20.84 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	10s	...	25 gouttes.
10	10			20	10		25	"
20	10			30	10		25	"
30	10			40	8		25	"
40	8			50	7		25	"
50	7			10h	0	9	25	"

Poids des 150 gouttes: 150 gouttes.

$$T'' = 15.38 \text{ gr.}$$

$\mathcal{A}V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $29^\circ$ , correspondant à une intensité de 0.00206 Amp.

$$\mathcal{A}V'' = 600 \times 0.00206 = 1.236 \text{ Volt.}$$

$2\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0264.

$$S''' = 1.0264 \times 2115 \text{ gr.} = 2168 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 22.72 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9h	0m	0s	—	9h	10m	9s	...	45 gouttes.
10	9			20	8		45	"
20	8			30	8		45	"
30	8			40	9		45	"
40	9			50	8		45	"
50	8			10h	0	11	45	"

Poids de 270 gouttes: 270 gouttes.

$$T''' = 31.46 \text{ gr.}$$

$\mathcal{A}V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $38^\circ$ , correspondant à une intensité de 0.00304 Amp.

$$\mathcal{A}V''' = 600 \times 0.00304 = 1.824 \text{ Volt.}$$

## Vase N°. 12.

7½ gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0772.

$$S' = 1.0772 \times 2089 \text{ gr.} = 2250 \text{ gr.}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q' = 13.45 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	15 <sup>s</sup>	...	10 gouttes.
10	15			20	44		10	"
20	44			30	28		10	"
30	28			40	0		9	"
40	0			50	44		10	"
50	44		10 <sup>h</sup>	0	19		9	"

Poids des 58 gouttes: 58 gouttes.

$$T' = 5.80 \text{ gr.}$$

$\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de 24°, correspondant à une intensité de 0.00165 Amp.

$$\Delta V' = 600 \times 0.00165 = 0.990 \text{ Volt.}$$

5 gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0479.

$$S'' = 1.0479 \times 2089 \text{ gr.} = 2192 \text{ gr.,}$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q'' = 15.48 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	18 <sup>s</sup>	...	14 gouttes.
10	18			20	36		14	"
20	36			30	19		13	"
30	19			40	14		13	"
40	14			50	10		13	"
50	10		10 <sup>h</sup>	0	9		13	"

Poids des 80 gouttes: 80 gouttes.

$$T'' = 9.04 \text{ gr.}$$

$\Delta V$ .

Résistance introduite: 600 ohm.

Pendant le transport l'arguille du multiplicateur avait une déclinaison de 30°, correspondant à une intensité de 0.00216 Amp.

$$\Delta V'' = 600 \times 0.00216 = 1.296 \text{ Volt.}$$

$2\frac{1}{2}$  gr. de sel sur 100 gr. d'eau distillée.

Poids spécifique de la solution: 1.0264.

$$S''' = 1.0264 \times 2089 \text{ gr.} = 2144 \text{ gr.},$$

sous quelle pression il effluait en une heure:

$$Q''' = 17.30 \text{ gr.}$$

$I = 1 \text{ Amp.}$

Transport.

9 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0 <sup>s</sup>	—	9 <sup>h</sup>	10 <sup>m</sup>	19 <sup>s</sup>	...	26 gouttes.
10	19			20	11			25 „
20	11			30	8			25 „
30	8			40	5			25 „
40	5			50	0			25 „
50	0			10 <sup>h</sup>	0	20		26 „

Poids des 152 gouttes: 152 gouttes.

$$T''' = 17.34 \text{ gr.}$$

$\mathcal{AV}$ .

Résistance introduite: 600 Ohm.

Pendant le transport l'aiguille du multiplicateur avait une déclinaison de  $39^{\circ}.5$ , correspondant à une intensité de 0.00334 Amp.

$$\mathcal{AV}'' = 600 \times 0.00334 = 2004 \text{ Volt.}$$

ARCHIVES  
DU  
MUSÉE TEYLER

SÉRIE II, VOL. XI.  
Troisième partie.

LIBRARY  
NEW YORK  
BOTANICAL  
GARDEN.

HAARLEM. — LES HÉRITIERS LOOSJES.

1909.

PARIS,  
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIC,  
G. E. SCHULZE.



## A V I S.

En ouvrant cette nouvelle série l'Institut scientifique et littéraire de la fondation Teyler a l'honneur d'informer les lecteurs des Archives, que M. M. les Directeurs ont résolu de lui en confier dorénavant la rédaction, qui, à partir de ce jour, se fera sous sa responsabilité.

Les Archives, comme l'indique déjà leur titre, contiendront d'abord la description scientifique des principaux instruments de précision et des diverses collections que la fondation possède, ainsi que les résultats des expériences et des études, qui seront faites par leur moyen, soit que ce travail soit fait par les conservateurs de ces collections, soit par d'autres, auxquels les Directeurs en auront accordé l'usage.

En second lieu, et pour tant que l'espace disponible ne sera pas occupé par ces publications obligatoires, les pages des Archives seront ouvertes aux savants, dont les travaux scientifiques ont rapport à une des branches, dont la culture a été recommandée à l'Institut par son fondateur.

Pour de plus amples informations à cet égard on est prié de s'adresser au Secrétaire de l'Institut,

E. VAN DER VEN.

HAARLEM, janvier 1881.

APR 10 1909



# PROGRAMM

DER

## TEYLSCHEN THEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT

ZU HAARLEM

für das Jahr 1909.

---

Die Direktoren der TEYLSCHEN STIFTUNG und die Mitglieder der TEYLSCHEN THEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT haben in ihrer Sitzung vom 21 Oktober 1908 ihr Urteil festgestellt über eine in holländischer Sprache verfasste Antwort auf die Frage:

„Was ergibt sich aus den Schriften des Erasmus über seine theoretische und praktische Stellung zur Religion?“

Die Antwort, die das Motto trägt:

Valt den boom ten eersten slach nyet  
Daervan is clein swaricheit  
Hij en groyt op eenen dach nyet  
Die volhert en wint den strijt.  
*(Mey-liet).*

hat zu grosse Gebrechen, als dass ihr der Preis zugesprochen werden könnte. Sprache und Stil sind sehr mangelhaft. Die Einleitung des Stoffs ist wenig glücklich und hat zur Folge, dass der Verfasser umständlich breit wird und fortwährend in Wiederholungen verfällt. Oft werden Aussprüche von Erasmus, die sich widersprechen, neben einander gestellt, ohne dass versucht würde

den Widerspruch zu erklären. Dagegen erkennt die Gesellschaft gerne an, dass die Antwort Fleiss und Ausdauer verrät, das es vornehmlich im zweiten Teil nicht an scharfsinnigen Bemerkungen fehlt und dass der Verfasser sich streng an seine Aufgabe gehalten hat. Darum wurde beschlossen, dem Verfasser, wenn er seinen Namen bekannt macht, eine Summe von fl. 200 zuzuweisen. Doch kann seine Arbeit nicht unter die Werke der Gesellschaft aufgenommen werden.

Ausgeschrieben bleiben die folgenden Preisfragen:

1. Zur Beantwortung von 1 Januar 1909:

„Die Gesellschaft verlangt eine systematische Auseinandersetzung der sittlichen Gedanken in Boendale's „Lekenspieghel“ und in der gleichzeitigen niederländischen Literatur.“

Zur Beantwortung vor 1 Januar 1910:

2. „Die Gesellschaft verlangt eine Antwort auf die Frage: Welche Rolle hat das Luthertum gespielt im Niederländischen Protestantismus vor 1618; welchen Einfluss haben Luther und die deutsche Reformation auf die Niederlande und auf Niederländer geübt und wie ist es zu erklären, dass diese Richtung gegenüber anderen in den Hintergrund getreten ist?“

3. „Wie verhält sich der Calvinismus unserer Tage zu dem des 16<sup>ten</sup> Jahrhunderts hinsichtlich seiner Lehren?“

Als neue Preisfrage, zur Beantwortung vor 1 Januar 1911. wird ausgeschrieben:

4. „Die Gesellschaft verlangt eine Studie über die Religiosität der ländlichen Bevölkerung Frieslands von heutzutage.“

—

Erläuterung: Die Gesellschaft verlangt nicht sowohl eine Beschreibung der Bevölkerung nach ihrer Zugehörigkeit zu den verschiedenen Kirchen und religiösen Richtungen, als vielmehr eine Untersuchung nach der Religiosität der Individuen in den verschiedenen Kreisen, nach möglicherweise vorhandenen Eigentümlichkeiten dieser Religiosität im Vergleich zu derjenigen in andern Gegenden unserer Vaterlandes, sowie eine Erklärung dieser Eigentümlichkeiten aus der Herkunft der Bevölkerung oder aus anderer Ursachen.

Der Preis besteht in einer goldenen Medaille von *f* 400 an innerem Wert, die ausgehändigt wird, sobald die gekrönte Arbeit druckfertig vorliegt.

Man kann sich bei der Beantwortung des Holländischen, Lateinischen, Französischen, Englischen oder Deutschen (nur mit Lateinischer Schrift) bedienen. Auch müssen die Antworten vollständig eingesandt werden, da keine unvollständige zur Preisbewerbung zugelassen wird. Alle eingesandten Antworten fallen der Gesellschaft als Eigenthum anheim, welche die gekrönten, mit oder ohne Uebersetzung, unter ihre Werke aufnimmt, sodass die Verfasser sie nicht ohne Erlaubnis der Stiftung herausgeben dürfen. Auch behält die Gesellschaft sich vor, von den nicht mit den Preis gekrönten nach Gutfinden Gebrauch zu machen, mit oder ohne Vermeldung des Namens der Verfasser, doch im ersteren Falle nicht ohne ihre Bewilligung. Auch können die Einsender nicht anders Abschriften ihrer Antworten bekommen als auf ihre Kosten. Die Antworten müssen nebst einem versiegelten Namenszettel, mit einem Denkspruch versehen, eingesandt werden an die Adresse: „Fundatiehuis van wijlen den Heer P. TEYLER VAN DER HULST, te Haarlem“.



## TABLE DES MATIÈRES.

---

Sur les configurations combinatoires et sur la multiplication de configurations, par J. A. BARRAU.

---

Théorie générale de l'association de molécules semblables, et de la combinaison de molécules différentes, par J. J. VAN LAAR.



FONDATION  
DE  
P. TEYLER VAN DER HULST,  
À HAARLEM.

Directeurs.

L. P. ZOCHER.  
P. LOOSJES.  
Mr. A. W. THÖNE.  
J. J. VAN OORDE.  
J. A. FONTEIN.

Secrétaire.

Mr. W. F. C. C. PIJNACKER HORDIJK.

Trésorier.

J. J. DOEGLAS.

Conservateur du Cabinet de Physique.

Dr. E. VAN DER VEN.

Conservateur du musée de Paléontologie et de Minéralogie.

*Prof.* Dr. EUG. DUBOIS.

Bibliothécaire.

J. J. VERWIJNEN.

Conservateur des Collections de tableaux, de dessins et de gravures.

J. F. HULK.

Conservateur du cabinet numismatique.

. . . . .

## MEMBRES DES SOCIÉTÉS TEYLERIENNES.

---

### De la première Société ou Société de théologie.

*Prof.* Dr. S. CRAMER.

*Prof.* Dr. I. J. DE BUSSY.

Dr. J. G. BOEKENOOGEN.

*Prof.* Dr. D. E. J. VOLTER.

Dr. A. C. DUKER.

*Prof.* Dr. H. J. ELHORST.

---

### De la seconde Société.

Dr. E. VAN DER VEN.

J<sup>o</sup>. DE VRIES.

*Prof.* Dr. HUGO DE VRIES.

*Prof.* Dr. P. J. BLOK.

Dr. H. J. DE DOMPIERRE DE CHAUFÉPIE.

E. W. MOES.

# SUR LES CONFIGURATIONS COMBINATOIRES ET SUR LA MULTIPLICATION DE CONFIGURATIONS

PAR

J. A. BARRAU.

## § 1. Définition, détermination analytique.

Une Cf. est qualifiée *combinatoire*, quand il est possible de noter ses points ( $E_0$ ) par les combinaisons de  $p$ -ième, ses droites ( $E_1$ ) de  $(p+1)$ -ième, ..... ses  $E_x$  par les combinaisons de  $(p+x)$ -ième classe de  $N$  lettres, de sorte qu'un  $E_k$  est situé dans un  $E_l$ , chaque fois que les lettres de la notation de l' $E_k$  se trouvent parmi celles de la notation de l' $E_l$ .

Les Cff. réciproques, où la notation des  $E_x$  comprend  $(p-x)$  lettres, sont contenues dans la même définition, parce qu'on peut, sans ambiguïté, remplacer toutes les notations par leurs complémentaires.

Pour la construction des Cff. combin., il y a plusieurs méthodes géométriques <sup>1)</sup>, dont on doit regarder comme fondamentale celle de CAYLEY — SCHUBERT — VERONESE; aussi la classe des Cff. combin. est souvent désignée avec les noms de ces géomètres.

Une méthode *analytique* qui, pour le cas  $p=2$ , détermine les points de la Cf. combin., est obtenue par l'extension d'une construction *statique* de M. JUNG <sup>2)</sup>. En effet, écrivons une matrice de nombres algébriques:

$$\left. \begin{array}{cccc} a_1 & a_2 & \dots & a_{n+1} \\ b_1 & b_2 & \dots & b_{n+1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_1 & z_2 & \dots & z_{n+1} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} N \text{ lignes,}$$

satisfaisant aux conditions:

<sup>1)</sup> Comp. la Dissertation de l'Auteur (Amsterdam, 1907), p. 57.

<sup>2)</sup> *Annali di Matematica*, 2<sup>a</sup> Ser. XII p. 169.

$$a_1 + b_1 + \dots z_1 = a_2 + b_2 + \dots z_2 = \dots = 0,$$

et désignons, dans un espace  $E_n$ , par une combinaison de deux lettres,  $ch$  par exemple, un point, dont les coordonnées homogènes sont les sommes des nombres dans chaque colonne, à partir de la ligne  $c$ , jusqu'à la ligne  $h$ , donc :

$$(c_1 + d_1 + \dots g_1), \quad (c_2 + d_2 + \dots g_2), \quad \dots, \quad (c_{n+1} + d_{n+1} + \dots g_{n+1}).$$

La notation inverse  $hc$  donnera le même point, toutes les coordonnées ayant changé de signe; et trois points comme  $ch$ ,  $hr$  et  $rc$  seront situés dans une droite  $chr$ , parce que dans la matrice de leurs coordonnées tous les déterminants d'ordre 3 égalent zéro :

$$(ch) + (hr) + (rc) = 0.$$

Pour  $p > 2$  cette méthode, qui n'exige que quelques additions, n'est plus applicable, il faudra alors recourir à la fondamentale : prendre arbitrairement  $N$  points dans un  $E_n$  et former les équations de tous les  $E_{p-1}$  passant par  $p$  de ces points, enfin l'intersection de ces  $E_{p-1}$  avec un  $E_{n-p+1}$  donne les points de la Cf. voulue.

## § 2. Première Extension de la Classe des Cff. combin.

Exposons ici une méthode qui, pour  $p = 2$ , donne encore les Cff. combin. ordinaires, mais qui reste applicable pour  $p > 2$  et définit alors une *nouvelle classe de Cff.*, méritant toujours la qualification de „combinatoire”, et comprenant la classe ordinaire comme le plus simple des cas particuliers.

A cette fin, composons un agrégat de nombres :

$$\begin{array}{cccccccccccc} a_{1,1} & a_{1,2} & \dots & a_{1,p} & a_{2,1} & a_{2,2} & \dots & a_{2,p} & \dots & a_{n+1,1} & a_{n+1,2} & \dots & a_{n+1,p} \\ b_{1,1} & b_{1,2} & \dots & b_{1,p} & b_{2,1} & b_{2,2} & \dots & b_{2,p} & \dots & b_{n+1,1} & b_{n+1,2} & \dots & b_{n+1,p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{1,1} & z_{1,2} & \dots & z_{1,p} & z_{2,1} & z_{2,2} & \dots & z_{2,p} & \dots & z_{n+1,1} & z_{n+1,2} & \dots & z_{n+1,p} \end{array}$$

satisfaisant aux conditions :

$$\begin{array}{l} C_{1,0} + C_{1,1} x_{1,1} + C_{1,2} x_{1,2} + \dots + C_{1,p} x_{1,p} = 0 \\ C_{2,0} + C_{2,1} x_{2,1} + C_{2,2} x_{2,2} + \dots + C_{2,p} x_{2,p} = 0 \\ \dots \dots \dots \end{array}$$

$$C_{n+1,0} + C_{n+1,1} x_{n+1,1} + C_{n+1,2} x_{n+1,2} + \dots + C_{n+1,p} x_{n+1,p} = 0,$$

où  $x$  parcourt toutes les lettres  $a, b, \dots, z$

Formons ensuite pour chaque combinaison de  $p$  de ces lettres les déterminants d'ordre  $p$  dans les  $(n+1)$  colonnes principales et considérons les valeurs de ces  $(n+1)$  déterminants comme coordonnées homogènes d'un point en  $E_n$ , que nous indiquons par la combinaison choisie. Alors, dans une même colonne principale, les  $(p+1)$  déterminants contenus dans une combinaison de  $(p+1)$  lettres, satisfont en vertu des conditions imposées à une relation linéaire et cette relation reste la même pour les déterminants correspondants dans chaque autre colonne principale. Pour cette raison, dans la matrice des coordonnées des  $(p+1)$  points, tous les déterminants d'ordre  $p$  égalent zéro, et les points sont situés dans un seul  $E_{p-1}$ .

Pour  $p=2$ , on retrouve les ternes de points comme  $ab, bc, ca$ , situés dans une droite  $abc$ , donc les Cff. combin. ordinaires.

Pour  $p=3$ , quatre points comme  $abc, abd, acd, bcd$  ne sont plus situés dans une droite (comme dans les Cff. de VERONESE). mais dans un *plan*  $abcd$ .

Deux plans  $abcd$  et  $abce$  ont un point  $abc$  en commun, ils déterminent donc un  $E_4$  <sup>1)</sup>; le plan  $abde$  a ses points  $abd$  et  $abe$  dans cet  $E_4$ , les trois plans déterminent un  $E_5$ ; dans cet  $E_5$  sont situés aussi les plans  $acde$  et  $bced$ , parce qu'ils y ont trois de leurs points, cet  $E_5$  reçoit donc la notation  $abcde$ .

En continuant ce raisonnement on trouve des  $E_9$  notés par les combinaisons de 6-ième classe, ensuite des  $E_{14}, E_{20} \dots E_{n_x}$ , où  $n_x$  satisfait à la relation récurrente:

$$n_x = 2n_{x-1} - n_{x-2} + 1.$$

En général, pour  $p$  quelconque, on obtient des Cff. combinatoires, réalisées en éléments linéaires, dont les nombres successifs des dimensions forment une suite arithmétique de deuxième ordre <sup>2)</sup>, définie par les deux termes initiaux:

$$n_1 = 0 \quad n_2 = p - 1$$

et par la relation récurrente:

$$n_x = 2n_{x-1} - n_{x-2} + (p - 2).$$

<sup>1)</sup> Un exemple numérique suffit pour prouver qu'ils ne sont pas, généralement, contenus dans un  $E_3$ .

<sup>2)</sup> Excepté quand  $p=2$ ; elle devient alors la suite naturelle.

Par l'intersection des Cff obtenues avec un  $E_x$  quelconque on peut, ici aussi, abaisser d'une quantité égale la dimensionalité de tous les éléments de la Cf. à la fois.

### § 3. Notations incomplètes dans les Cff. combin.

Dans chaque intervalle entre deux nombres successifs  $n_{x-1}$  et  $n_x$  de dimensions des éléments des Cff. précédentes, on peut intercaler un nombre  $\nu_x = n_x - (p - 2)$ , pour lequel il y a des espaces diagonaux <sup>1)</sup>, qui contiennent un nombre fixe d'éléments de moins de dimensions de la Cf. et qui sont contenus en nombre fixe dans des éléments de dimensionalité plus élevée.

Pour  $p = 3$  par exemple, la notation  $abcde$  signifie, comme nous avons vu, un  $E_5$ , contenant les cinq plans  $abcd, \dots, bcde$ , dont chaque paire, comme  $abcd$  et  $abce$ , détermine un  $E_4$ . Un tel  $E_4$  est indiqué sans ambiguïté par la notation incomplète  $abc(de)$ , l' $E_5$   $abcde$  en contient visiblement dix.

De même la notation  $abcd(e f)$  dénote un  $E_8$ , déterminé par les deux  $E_5$   $abcde$  et  $abcd f$ ; la notation complète  $abcdef$ , qui représente un  $E_9$  de la Cf., contient 15 de ces incomplètes; et ainsi de suite.

Rien n'empêche enfin de considérer aussi des notations comme  $ab(cde)$ ,  $abc(def)$ ,  $\dots ab(cdef)$ ,  $abc(defg)$  etc., avec une signification analogue, seulement le nombre de dimensions de ces éléments diagonaux pourra être égal à celui d'une sorte d'éléments mêmes, sans équivalence dans la structure de la figure totale, celle-ci devient alors une Cf. *non-homogène*. <sup>2)</sup>

Dans la Cf. totale on peut toujours, en ne regardant que deux sortes d'éléments (originaux ou diagonaux), isoler un nombre de sub-Cff, nous en signalerons une classe spéciale, caractérisée par une propriété remarquable

En effet, isolons les éléments indiqués par une notation *complète* de  $(N - 2)$  lettres, avec ceux indiqués par une notation *incomplète* du même nombre  $(N - 2)$  de lettres avec les 2 autres entre parenthèses, la dernière notation peut, dans ce cas spécial, être remplacé sans ambiguïté par ces 2 lettres seules. Alors, en vertu de la

<sup>1)</sup> Pour les Cff.  $p = 2$  ces  $E_{r_x}$  sont identiques aux  $E_{n_x}$  de la Cf.

<sup>2)</sup> „*ungleichmässig*“, comp. ZINDLER, *Wiener Sitz. ber.* 98, p. 507.

signification géométrique des notations, un élément de première sorte <sup>1)</sup> sera contenu dans un de l'autre sorte précisément quand les deux lettres de la notation incomplète *ne se trouvent pas toutes les deux* parmi les  $(N-2)$  de la complète.

Mais dans la Cf. combin. ordinaire 2 lettres indiquent un point,  $(N-2)$  lettres un  $E_{N-3}$  et un point est contenu dans un  $E_{N-3}$  quand les 2 lettres *se trouvent toutes les deux* parmi les  $(N-2)$ ; le diagramme de cette Cf. est donc parfaitement complémentaire à celui de la Cf. isolée en question.

Comme exemple, nous prenons  $N=5$ , on obtient:  
d'une part la Cf.  $(10_3)$  plane de DESARGUES avec le diagramme suivant,

		points									
		ab	ac	ad	ae	bc	bd	be	cd	ce	de
droites	abc	I	I			I					
	abd	I		I			I				
	abe	I			I			I			
	acd		I	I					I		
	ace		I		I					I	
	ade			I	I						I
	bcd					I	I		I		
	bce					I		I		I	
	bde						I	I			I
	cde								I	I	I

où  $I$  dénote l'incidence d'un point dans une droite;  
d'autre part la Cf.  $(10_7)$  de points et d'  $E_4$ , située dans un  $E_5$ , avec le diagramme complémentaire:

<sup>1)</sup> Par l'intersection avec un  $E_x$  la dimensionalité de ces éléments peut être abaissée jusqu'à ce qu'ils soient des points.

		$E_1$									
		$ab$	$ac$	$ad$	$ae$	$bc$	$bd$	$be$	$cd$	$ce$	$de$
points	$abc$			$I$	$I$		$I$	$I$	$I$	$I$	$I$
	$abd$		$I$		$I$	$I$		$I$	$I$	$I$	$I$
	$abe$		$I$	$I$		$I$	$I$		$I$	$I$	$I$
	$acd$	$I$			$I$	$I$	$I$	$I$		$I$	$I$
	$ace$	$I$		$I$		$I$	$I$	$I$	$I$		$I$
	$ade$	$I$	$I$			$I$	$I$	$I$	$I$	$I$	
	$bcd$	$I$	$I$	$I$	$I$			$I$		$I$	$I$
	$bce$	$I$	$I$	$I$	$I$		$I$		$I$		$I$
	$bde$	$I$	$I$	$I$	$I$	$I$			$I$	$I$	
	$cde$	$I$	$I$	$I$	$I$	$I$	$I$	$I$			

On peut construire cette Cf. indépendamment en prenant pour six points, dont les notations contiennent une même lettre, les sommets d'un simplexe fondamental en  $E_5$ ,

$$\begin{aligned}
 abc &\equiv 100000 & acd &\equiv 000100 \\
 abd &\equiv 010000 & ace &\equiv 000010 \\
 abe &\equiv 001000 & ade &\equiv 000001
 \end{aligned}$$

Pour les 4 autres points, qui ont à satisfaire aux relations d'incidence, le nombre de solutions est encore  $\infty^5$ , une de ces solutions est:

$$\begin{aligned}
 bcd &\equiv 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & bde &\equiv 0 & 1 & 1 & 0 & 0-1 \\
 bce &\equiv 1 & 0-1 & 0-1 & 0 & & & cde &\equiv 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1. \quad ^1)
 \end{aligned}$$

#### § 4. Deuxième Extension: Cff. combin. imprimitives. Méthodes géométriques spéciales.

La première extension ne concernait pas les notations des éléments ou la loi de leurs incidences, mais seulement le choix des éléments à représenter par ces notations; nous nous proposons maintenant de donner une extension aux notations aussi, tout en conservant la loi des incidences.

<sup>1)</sup> Un autre exemple de Cff. complémentaires est donné *Nieuw Archief voor Wiskunde*. 2<sup>or</sup> Ser. VIII, p. 196.

A cet effet, nous introduisons, sans nous occuper provisoirement des éléments géométriques qu'elles pourront représenter, des notations *imprimitives* de  $mn$  lettres, divisées en  $m$  systèmes de  $n$  lettres, de sorte qu'on considère comme identiques toutes les formes d'une notation où les systèmes entre eux, aussi bien que les lettres d'un même système, sont permutés d'une manière quelconque.

Aux éléments de l'autre sorte nous donnons des notations où est ajouté, dans un seul des  $m$  systèmes des notations précédentes, un nombre fixe  $r$  de nouvelles lettres <sup>1)</sup>, et nous considérons comme incidents deux éléments de sorte diverse quand la notation du second élément peut être obtenue de l'autre précisément par la méthode définie.

Il résulte toujours un schéma de *Cf. combin. imprimitive*, composé par exemple pour  $m=2$ ,  $n=2$ ,  $r=1$ ,  $N=6$  de 45 notations  $(ab)(cd)$  et 60 notations  $(ab)(cde)$ , la *Cf.* est une *Cf.*  $(45_1, 60_3)$ .

En effet,  $(ab)(cd)$  est incident avec  $(abe)(cd)$ ;  $(ab)(cde)$ ;

$(abf)(cd)$ ;  $(ab)(cdf)$ ,

$(ab)(cde)$  est incident avec  $(ab)(cd)$ ;  $(ab)(ce)$ ;  $(ab)(de)$

En général  $m=n=2$ ,  $r=1$  donne des *Cff.*:

$$\left\{ 3. \left( \frac{N}{4} \right) \right\}_{2(N-4)}, \left\{ 10. \left( \frac{N}{5} \right) \right\}_3,$$

dont nous voulons montrer qu'elles peuvent être réalisées en points et droites dans un plan.

Il suffit pour cela de noter  $N$  points du plan avec les lettres  $a, b, c \dots$  et de désigner par  $(ab)(cde)$  le pôle de la droite  $ab$  par rapport à la conique  $abcde$ ; par  $(ab)(cd)$  le lieu des pôles de  $ab$  (ou de  $cd$ ) par rapport aux coniques du faisceau par  $a, b, c$  et  $d$ , c'est-à-dire une diagonale de  $abcd$ . Alors  $(ab)(cd)$  et  $(ab)(cde)$  sont incidents, donc:

*les diagonales de tous les quadrangles complets, dont les sommets sont choisis parmi  $N$  points donnés, forment une Cf. combin. imprim.*

Et réciproquement:

*les points-diagonaux de tous les quadrilatères complets, dont les côtés sont choisis parmi  $N$  droites données, forment une Cf. combin. imprim.*

Pour  $m=2$ ,  $n$  quelconque,  $r=-1$  on obtient une *Cf. imprim.* en prenant  $N$  points  $a, b, c \dots$  dans un  $E_{n-1}$  et en construisant les hypersphères  $E_{n-2}^a$ , passant par tous les groupes de  $n$  qu'on peut

<sup>1)</sup>  $r$  est négatif, si les lettres sont supprimées (comp. § 5).

choisir parmi ces  $N$  points. Par la notation imprim. de  $2n$  lettres on désigne alors l' $E_{n-2}$  linéaire *radical* des deux hypersphères indiquées par les deux systèmes d'imprimitivité. La notation composée de  $n$  et  $(n-1)$  lettres au contraire doit représenter l' $E_{n-3}$  par lequel passent tous les  $E_{n-2}$  radicaux de l'hypersphère fixe par les  $n$  points avec les hypersphères du faisceau, déterminé par les  $(n-1)$  points. La loi d'incidence est ainsi satisfaite, la Cf. est réalisée en  $E_{n-3}$  et  $E_{n-2}$ , dont les dimensions peuvent, par intersection, être abaissées à 0 et 1 resp.

Il est à remarquer que la Cf. obtenue est spéciale: elle est inscrite dans une Cf. primitive, parce que ses  $E_{n-3}$  sont tous contenus dans les  $E_{n-2}$  désignés par les combinaisons de  $(n-1)$ -ième classe des  $N$  points

### § 5. Méthode géométrique générale.

La possibilité, en éléments linéaires. de toute Cf. combin. imprim. est assurée par la méthode suivante.

Indiquons par  $a, b, c \dots$  des points en nombre  $N$  et situés dans un  $E_x$  ( $x$  à choisir convenablement), et désignons par une notation imprimitive ( $m$  et  $n$  quelconque) le lieu géométrique (toujours linéaire) des points, dont les distances à tous les  $n$  points dans chacun des  $m$  systèmes, sont égales entre elles, de sorte que, par exemple,  $(abcd)(efgh)$  soit le lieu des points  $P$  pour lesquels:

$$Pa = Pb = Pc = Pd \text{ et } Pe = Pf = Pg = Ph.$$

La même signification est attribuée aux notations avec lettres ajoutées ou supprimées, alors on a évidemment satisfait à la loi des incidences d'une Cf. combin., les limites (positive et négative) entre lesquelles il existe encore des éléments qui correspondent aux valeurs de  $\nu$  dépendent des valeurs de  $x$  et de  $N$ .

Les Cff. obtenues par cette méthode ont toutes la propriété spéciale que leurs éléments sont des sections d'éléments d'une Cf. combin. ordinaire, qui sont les lieux des points à distances égales des  $n$  ou  $(n + \nu)$  points d'un même système, visiblement ces éléments satisfont entre eux à la loi d'incidence combinatoire. Inversement les éléments des Cff. obtenues ont des sections mutuelles qui sont éléments d'une Cf. primitive, de cette manière la notation prim.  $abcdefgh$  est la section de 35 éléments imprim.  $(abcd)(efgh)$ , etc.

Pour mettre en évidence que cette propriété est vraiment spéciale, il suffit de comparer à la Cf.  $(45_4, 60_3)$  du § 4, celle qu'on obtient en construisant, pour six points  $a, b, c, d, e, f$  de l'espace ordinaire, les 45 droites  $(ab)(cd)$  et les 60 points  $(ab)(cde)$  suivant la méthode des distances égales, et en projetant la Cf. dans l'espace sur un plan. Alors les droites comme  $(ab)(cd)$ ;  $(ac)(bd)$  et  $(ad)(bc)$  passeront par un point  $abcd$ , la projection du centre de la sphère par  $a, b, c$ , et  $d$ , et la Cf. possèdera 15 de ces points diagonaux. Mais avec la construction du § 4 une telle situation est impossible,  $(ab)(cd)$ ,  $(ac)(bd)$  et  $(ad)(bc)$  étant les trois diagonales d'un quadrangle complet  $abcd$ .

Par le principe d'intersection on peut, dans la Cf. totale et générale, après avoir isolé les éléments de notations voulues, réduire à zéro la dimensionalité inférieure, de sorte que la Cf. isolée commence par des points.

En résumant, nous avons :

*la figure complète des sections des  $E_{x-1}$  de bissection orthogonale des distances mutuelles de  $N$  points en  $E_r$ , contient des Cff combin. prim. et imprim. de toutes les notations possibles, les dernières pourtant dans une forme géométrique spéciale.*

## § 6. Méthode par Multiplication de Coordonnées; sa Signification géométrique.

Comme premier exemple, nous appliquons cette méthode à la construction de Cff. combin. imprim. planes pour  $m=n=2$ ,  $r=1$  (comp. § 4), composées de points aux notations  $(ab)(cd)$ , et de droites notées  $(abc)(d)$ .

Nous partons d'une Cf. prim. avec points  $ab$  et droites  $abc$  et dont nous supposons données les coordonnées homogènes des points, par rapport à un système fondamental de situation générale :

$$\begin{array}{lll} x_{ab} & , & y_{ab} & , & z_{ab} \\ x_{ac} & , & y_{ac} & , & z_{ac} \\ \dots & & \text{etc.} & & \dots \end{array}$$

Pour déterminer alors un point  $(ab)(cd)$ , nous lui attribuons les coordonnées qui sont les produits des coordonnées correspondantes de  $ab$  et  $cd$ , donc :

$$x_{ab} x_{cd} , \quad y_{ab} y_{cd} , \quad z_{ab} z_{cd} ,$$

tous ces points constitueront la Cf. imprim. voulue. En effet, trois

points comme  $(ab) (cd)$ ,  $(ab) (ce)$ ,  $(ab) (de)$  seront collinéaires, parce que :

$$\begin{vmatrix} x_{ab} \cdot x_{cd} & y_{ab} \cdot y_{cd} & z_{ab} \cdot z_{cd} \\ x_{ab} \cdot x_{ce} & y_{ab} \cdot y_{ce} & z_{ab} \cdot z_{ce} \\ x_{ab} \cdot x_{de} & y_{ab} \cdot y_{de} & z_{ab} \cdot z_{de} \end{vmatrix} = x_{ab} \cdot y_{ab} \cdot z_{ab} \cdot \begin{vmatrix} x_{cd} & y_{cd} & z_{cd} \\ x_{ce} & y_{ce} & z_{ce} \\ x_{de} & y_{de} & z_{de} \end{vmatrix} = 0,$$

les points  $cd$ ,  $ce$ ,  $de$  étant collinéaires dans la Cf. prim. initiale.

Mais on voit, que ce procédé est également applicable à la construction de Cff. imprim. de notation plus compliquée, soit du type du § 1, soit de celui du § 2, la seule restriction étant que les éléments de dimensionalité inférieure soient des points, condition à laquelle, par le principe d'intersection, on peut toujours satisfaire.

La méthode subsiste encore quand  $m > 2$ , les coordonnées de la Cf. à construire sont alors les produits des correspondantes de  $m$  points de l'initiale, indiqués chaque fois par la notation imprimitive, bref :

*les points d'une Cf. imprim. ( $m$  et  $n$  quelconques,  $r$  positif) peuvent être définis par la multiplication des coordonnées des points d'une Cf. prim.<sup>1)</sup>*

La multiplication des coordonnées correspondantes de deux points a une signification géométrique très simple : une collinéation qui laisse invariants les sommets du simplexe fondamental, et transforme le point-unité dans le point  $P$  (ou  $Q$ ), transforme aussi le point  $Q$  (resp.  $P$ ) dans le point  $PQ$ , le „produit” de  $P$  et  $Q$ .

De même la collinéation qui transforme le point-unité en  $P$  (ou  $Q$ ,  $R$ ,  $PQ$ ,  $PR$ ,  $QR$ ), transforme  $QR$  (resp.  $PR$ ,  $PQ$ ,  $P$ ,  $Q$ ,  $P$ ) en  $PQR$  et ainsi de suite.

Pour obtenir une Cf. imprim. on n'a donc qu' à former les „produits” de tous les  $m$ -uples de points *étrangers* dans une Cf. prim., c'est-à-dire de points dont les notations n'ont, deux par deux, aucune lettre en commun.

<sup>1)</sup> Quand le système fondamental par rapport auquel on exprime les coordonnées est de situation générale envers la Cf., les Cff. obtenues sont générales aussi.

Un système fondamental spécial pourra nuire à cette généralité ; par exemple, si on emprunte les coordonnées de la Cf. initiale aux méthodes des § 1 ou § 2, les Cff. inprim. ( $m = n = 2$ ) montreront la même propriété spéciale que nous avons rencontrée dans le § 5, savoir que les éléments  $(ab) (cd)$ ,  $(ac) (bd)$ ,  $(ad) (bc)$  sont linéairement dépendants, sans que la loi des incidences l'exige.

## § 7. Multiplication de Configurations.

Dans ce § nous supprimons la condition que les Cff dont nous traitons soient *combinatoires*, les seules restrictions maintenues sont:

que les éléments d'une sorte soient des points;

que les éléments de l'autre sorte soient des variétés algébriques  $E_a^g$ , de degré  $g$  et de dimensionalité  $d$  quelconques;

que chaque  $E$  contienne un nombre fixe de points de la Cf;

et, réciproquement, que chaque point soit incident avec un nombre fixe des  $E$ . <sup>1)</sup>

Supposons maintenant données deux Cff. de points et d' $E$ . notées resp. par

$$I \equiv \{A_b, B_a\} \quad \text{et} \quad II \equiv \{A'_{b'}, B'_a\},$$

c'est-à-dire composées de  $A$  (resp.  $A'$ ) points et de  $B$  (resp.  $B'$ ) éléments  $E$  (de même sorte pour les deux Cff.), chaque point étant situé dans  $b$  (resp.  $b'$ ) des  $E$ , chaque  $E$  contenant  $a$  points. <sup>2)</sup>

Quand alors on „multiplie” tous les points de  $I$  par tous les points de  $II$ , on obtient un nombre  $AA'$  de points, situés  $a$  par  $a$  dans des variétés  $E$  du même type projectif avec les  $E$  des Cff. facteurs.

En effet, cette multiplication étant une collinéation, les  $E$  en nombre  $B$  de  $I$  deviennent, multipliés par les  $A'$  points de  $II$ , des  $E$  en nombre  $A'B$ ; de même les  $E$  de  $II$  deviennent  $AB'$  des mêmes variétés, la figure résultante en contient  $(A'B + A'B)$ . Chaque point de cette figure est situé dans  $b$  des  $E$  du premier,  $b'$  du second système, nous avons donc obtenu une

$$\text{Cf. } \{(AA')_{b+b'}, (AB' + A'B)_a\}.$$

On voit pourquoi les nombres  $a$  ont été pris égaux pour les deux Cff., sans cela la Cf. résultante serait devenue *non-homogène* (§ 3).

<sup>1)</sup> On pourrait encore supprimer quelques restrictions, sans que la méthode ne deviendrait inapplicable, quoique son caractère devrait se modifier selon le cas, mais pour la présente étude nous ne visons pas à cette généralité extrême. (comp. Dissert. § 1).

<sup>2)</sup> Des classifications systématiques de Cff de points et droites dans le plan, de points et plans dans l'espace, ont été entreprises par M. M. KANTOR, SCHROETER, MARTINETTI, DE VRIES, DAUBLEBSKY VON STERNECK (chercher sous Q 4 a dans la *Revue Semestrielle des Publications Mathématiques*).

Le produit de deux Cff. une fois défini, rien n'empêche de multiplier un nombre quelconque de Cff., le résultat est alors une

$$\text{Cf. } \{ (A A' \dots A^{(n)})_{b+b'+\dots+b^{(n)}}, (A A' \dots A^{(n-1)} B^{(n)})_a \}.$$

L'application de cette méthode nous fournit, en partant de quelques Cff. „indécomposables” initiales de types connus, un nombre illimité de Cff. plus compliquées, dont:

- 1°. le mode de composition est parfaitement déterminé,
- 2°. l'existence (resp. la réalité) géométrique est assurée, quand elle l'est pour les facteurs.

Signalons encore le cas, où les facteurs sont des Cff. du même type, mais de position géométrique diverse, leur produit devient alors une „puissance” avec la notation:

$$\text{Cf. } \{ A_b, B_a \}^p = \text{Cf. } \{ (A')_{pb}, (p A^{p-1} B)_a \}.$$

Remarquons enfin que la méthode est en quelque sorte la réciproque de la *multiplication polaire*<sup>1)</sup>, qui repose sur les théorèmes suivants:

les variétés polaires premières d'un point par rapport à un système linéaire d' $E_{n-1}^3$  en  $E_n$  forment un système linéaire d' $E_{n-1}^2$  et; les variétés polaires premières de tous les points d'un  $E_x^r$  par rapport à un seul  $E_{n-1}^2$  forment un système du degré  $\gamma$ , composé de  $\infty^x E'_{n-1}$ .

Pour obtenir le produit polaire de deux Cff.

$$I \equiv \{ A_b, B_a \} \quad \text{et} \quad II \equiv \{ A'_b, B'_a \},$$

composées de points et d' $E_x^r$ , on choisit un  $E_{n-1}^3$  de situation générale et construit les  $E_{n-1}^2$  polaires de tous les points de  $I$  par rapport à cet  $E_{n-1}^3$ , ensuite les  $E'_{n-1}$  polaires de tous les points de  $II$  par rapport à tous les  $E_{n-1}^2$  obtenus. Le nombre de ces  $E'_{n-1}$  est  $AA'$ , en suite des théorèmes énoncés ils ont entre eux les mêmes dépendances qui valent pour les points des Cff.  $I$  et  $II$ , ils forment donc avec  $(AB' + A'B)$  variétés  $E_{\gamma-x-1}$  de classe  $\gamma$  une

$$\text{Cf. } \{ (A A')_{b+b'}, (A B' + A' B)_a \},$$

c'est-à-dire précisément la réciproque du produit des Cff.  $I$  et  $II$  par la méthode de ce §.

<sup>1)</sup> Comp. Dissert. p. 46.

Dans celle-ci on opère avec un système configurant de collinéations, comme dans l'autre avec un système analogue de polarités.

### § 8. Produits intérieurs d'une Cf.

En traitant (§ 7) de la  $p$ -ième „puissance" d'un type de Cf., nous avons imposé la condition que les facteurs soient de position diverse, sans quoi la formule générale ne serait plus applicable.

Examinons maintenant le cas, où les Cf. facteurs sont identiques quant à leur position aussi; quand  $p=2$ , les points d'une Cf.  $\{A_b, B_a\}$  sont donc multipliés par ces points mêmes. Les points résultants doivent être divisés en trois classes:

- 1<sup>o</sup> les produits  $PP$  d'un point par soi-même, en nombre  $A$ ;
- 2<sup>o</sup> les produits  $P_1 P_2$  de deux points d'un même  $E$ , en nombre  $\frac{1}{2} b(a-1)A$ ;
- 3<sup>o</sup> les produits  $PQ$  de deux points qui ne sont pas situés dans un même  $E$ , en nombre  $\frac{1}{2} \{A - b(a-1) - 1\}A$ .

Chaque  $E$  de la Cf. initiale est multiplié par tous les  $A$  points, le nombre des  $E$  résultants est donc  $AB$ , contenant chacun  $a$  points. Mais les points résultants ne sont plus équivalents, ceux de notation  $PP$  portant, comme on le vérifiera aisément,  $b$  des  $E$ , ceux de notation  $P_1 P_2$  ou  $PQ$  au contraire  $2b$ .

La figure totale devient ainsi une Cf. *non-homogène*:

$$Cf. \{ \{A\}_b + \frac{1}{2} A(A-1)\}_{2b}, \{AB\}_a \}.$$

Il reste à examiner, s'il est possible d'isoler dans cette figure des éléments des deux sortes, constituant ensemble une Cf. *homogène*.

A cette fin, il convient de rappeler ce qu'on entend par le *reste* d'un point d'une Cf.

Quand on supprime dans une Cf. un point donné et tous les  $E$  qui le contiennent, l'ensemble des points et des  $E$  restants est le *premier reste* de ce point.

Quand on supprime encore les points de la Cf., situés dans les  $E$  déjà supprimés, on obtient le *second reste* et ainsi de suite.

Or la Cf. non-homogène totale contient assurément des Cf. homogènes bien déterminées, quand les restes de tous les points (soit

premiers, soit seconds, ou d'ordre élevé) sont eux-mêmes des *Cff.*, de la même notation pour tous les points <sup>1)</sup>.

Dans le cas des premiers restes, cette *Cf.* homogène, le produit intérieur premier de l'initiale, contient les  $\frac{1}{2} A(A-1)$  points de classes  $P_1P_2$  et  $PQ$ ; dans le cas des seconds restes le produit intérieur second contient les  $\frac{1}{2} \{A-b(a-1)-1\} A$  points  $PQ$ ; dans les deux cas la composition ultérieure de la *Cf.* dépend de la structure de ces restes.

Comme un exemple de produit intérieur premier, prenons la *Cf.* initiale ( $10_6, 15_4$ ) de points et plans dans l'espace ordinaire, dont les points sont notés par les combinaisons de deuxième classe de cinq lettres et dont la structure (*non-combinatoire!*) est donné par le diagramme <sup>2)</sup>:

		points:									
		<i>ab</i>	<i>ac</i>	<i>ad</i>	<i>ae</i>	<i>bc</i>	<i>bd</i>	<i>be</i>	<i>de</i>	<i>ce</i>	<i>cd</i>
plans:	(1)	<i>ab</i>	<i>ac</i>				<i>bd</i>				<i>cd</i>
	(2)	<i>ab</i>	<i>ac</i>					<i>be</i>		<i>ce</i>	
	(3)	<i>ab</i>		<i>ad</i>		<i>bc</i>					<i>cd</i>
	(4)	<i>ab</i>		<i>ad</i>				<i>be</i>	<i>de</i>		
	(5)	<i>ab</i>			<i>ae</i>	<i>bc</i>				<i>ce</i>	
	(6)	<i>ab</i>			<i>ae</i>		<i>bd</i>		<i>de</i>		
	(7)						<i>bd</i>	<i>be</i>		<i>ce</i>	<i>cd</i>
	(8)					<i>bc</i>		<i>be</i>	<i>de</i>		<i>cd</i>
	(9)					<i>bc</i>	<i>bd</i>		<i>de</i>	<i>ce</i>	
	(10)			<i>ad</i>	<i>ae</i>					<i>ce</i>	<i>cd</i>
	(11)		<i>ac</i>		<i>ae</i>				<i>de</i>		<i>cd</i>
	(12)		<i>ac</i>	<i>ad</i>					<i>de</i>	<i>ce</i>	
	(13)			<i>ad</i>	<i>ae</i>		<i>bd</i>	<i>be</i>			
	(14)		<i>ac</i>		<i>ae</i>	<i>bc</i>		<i>be</i>			
	(15)		<i>ac</i>	<i>ad</i>		<i>bc</i>	<i>bd</i>				

<sup>1)</sup> C'est-à dire composés des mêmes nombres d'éléments avec les mêmes nombres d'incidences. Dans nos exemples ils sont aussi du même *type*, les *Cff.* initiales choisies étant toutes régulières.

<sup>2)</sup> Comp. *Nieuw Archief voor Wiskunde* 2<sup>e</sup> Ser. VIII, p. 198.

Le reste de chaque point (comme le diagramme le montre immédiatement pour le point  $ab$ ) est une Cf.  $(9_4)$ , identique au N<sup>o</sup>. I de la classification de MARTINETTI <sup>1)</sup>, le produit intérieur premier est donc une Cf.  $(45_8, 90_4)$  de points et de plans. En effet, le point  $(ab) (ac)$  est situé dans les plans:

$$(ac) (3); \quad (ac) (4); \quad (ac) (5); \quad (ac) (6); \\ (ab) (11); \quad (ab) (12); \quad (ab) (14); \quad (ab) (15).$$

Comme exemples de produits intérieurs seconds, partons des Cff. planes  $(16_3, 12_4) A$  et  $B^2$ , dont les restes seconds sont les deux types  $A$  et  $B$  de Cff.  $(6_3, 9_2)$ . Les seconds produits deviennent deux types de Cff. régulières:

$$(48_6, 144_2) A \text{ et } B.$$

Mais une série entière d'exemples est donnée par les Cff. combin. imprim. ( $m=2$ ), comme obtenues par la méthode du § 6. En effet, le second reste d'un point  $ab$  est la Cf. des  $(N-2)$  lettres restantes; la Cf. des points  $(ab) (cd)$ , de classe  $PQ$ , est le produit intérieur second de la Cf. primitive.

Des considérations parfaitement analogues, bien que de plus en plus compliquées, sont applicables pour  $p > 2$ ; pour  $p = 3$ , par exemple, la figure totale contiendra des points des classes  $PPP$ ,  $P_1P_1P_2$ ,  $P_1P_2P_3$ ,  $PPQ$ ,  $P_1P_2Q$  et  $PQR$ .

Ici encore nous pouvons citer les Cff. combin. imprim., un point comme  $(ab) (cd) (ef)$ , produit de trois points mutuellement étrangers, étant de la classe  $PQR$ , la Cf. de tous ces points est un produit intérieur troisième de la Cf. primitive.

<sup>1)</sup> *Atti della R. Accademia Peloritana* XV.

<sup>2)</sup> Réciproques des Cff. de HESSE et de DE VRIES, comp. Dissert. p. 108, 113.



# THÉORIE GÉNÉRALE DE L'ASSOCIATION DE MOLÉCULES SEMBLABLES,

ET

## DE LA COMBINAISON DE MOLÉCULES DIFFÉRENTES

PAR

J. J. VAN LAAR.

### § 1. Association des molécules d'un corps simple.

Lorsque deux molécules simples  $H_2O$  „s'associent” en une molécule  $(H_2O)_2$ , on aura dans le cas d'équilibre entre les deux sortes de molécules:

$$-\mu_1 + 2\mu_2 = 0,$$

où  $\mu_1$  représente le potentiel thermodynamique moléculaire des molécules doubles et  $\mu_2$  celui des molécules simples.

Or, on peut écrire d'après des déductions connues <sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= C_1 - \frac{\partial}{\partial n_1} [\Omega - RT \sum n_1 \log \sum n_1] + RT \log c_1 \\ \mu_2 &= C_2 - \frac{\partial}{\partial n_2} [\Omega - RT \sum n_1 \log \sum n_1] + RT \log c_2 \end{aligned} \quad \Bigg| ,$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont seulement des fonctions de la température, données par

$$\begin{aligned} C_1 &= -k_1 T (\log T - 1) + [(e_1)_0 - T(s_1)_0] \\ C_2 &= -k_2 T (\log T - 1) + [(e_2)_0 - T(s_2)_0] \end{aligned} \quad \Bigg| .$$

et où  $\Omega$  représente:

$$\Omega = \int p dv - \gamma v.$$

<sup>1)</sup> Voir e. a. Ces Archives, Série 2, T. X, Première partie: L'expression pour le potentiel moléculaire, etc. (1905).

Nous supposons connue la signification des grandeurs  $k_1, (e_1)_0, (s_1)_0, n_1$ , etc, tandis qu'on a :

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{\Sigma n_i} \quad ; \quad c_2 = \frac{n_2}{\Sigma n_i} .$$

On aura donc :

$$(-C_1 + 2C_2) - \left[ -\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + 2 \frac{\partial \Omega'}{\partial n_2} \right] + RT (-\log c_1 + 2 \log c_2) = 0,$$

lorsqu'on écrit  $\Omega'$  pour  $\Omega - RT \Sigma n_i \cdot \log \Sigma n_i$ .

Nous voulons introduire maintenant le degré de dissociation  $\beta$  des molécules doubles en molécules simples. Lorsque  $f$  est une fonction quelconque, *homogène* et du *premier* degré par rapport aux quantités moléculaires  $n_1$  et  $n_2$ , on aura évidemment :

$$f = n_1 \frac{\partial f}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial f}{\partial n_2} .$$

Mais comme  $n_1 = 1 - \beta$ ,  $n_2 = 2\beta$ , quand on part de 1 molécule double, on peut écrire :

$$f = (1 - \beta) \frac{\partial f}{\partial n_1} + 2\beta \frac{\partial f}{\partial n_2} \dots \dots \dots (a)$$

Or, on aura identiquement :

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = \frac{\partial f}{\partial n_1} \frac{dn_1}{d\beta} + \frac{\partial f}{\partial n_2} \frac{dn_2}{d\beta} ,$$

donc

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = - \frac{\partial f}{\partial n_1} + 2 \frac{\partial f}{\partial n_2} \dots \dots \dots (b)$$

Et de (a) et (b) il s'ensuit :

$$\frac{\partial f}{\partial n_1} = f - \beta \frac{\partial f}{\partial \beta} \quad ; \quad 2 \frac{\partial f}{\partial n_2} = f + (1 - \beta) \frac{\partial f}{\partial \beta} , \dots \dots \dots (c)$$

relations, qui permettent de remplacer les deux variables  $n_1$  et  $n_2$  par le seul variable  $\beta$ . En vertu de (b) on peut écrire maintenant :

$$(-C_1 + 2C_2) - \frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} + RT \log \frac{c_2^2}{c_1} = 0.$$

Mais

$$c_1 = \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \quad ; \quad c_2 = \frac{2\beta}{1 + \beta} ,$$

par suite

$$\frac{c_2^2}{c_1} = \frac{4\beta^2}{1-\beta^2}.$$

On aura donc finalement:

$$\log \frac{4\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{(C_1 - 2C_2) + \frac{\partial \Omega'}{\partial \beta}}{RT}, \dots \dots \dots (1)$$

et il s'agit de déterminer la grandeur  $\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta}$ . Or, pour celà il nous faut une *equation d'état*, p. e. celle de M. VAN DER WAALS:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = (1+\beta)RT, \dots \dots \dots (2)$$

où

$$b = b_1(1-\beta) + 2b_2\beta = b_1 + \beta(-b_1 + 2b_2)$$

$$a = (1-\beta)^2 a_1 + 2(1-\beta)2\beta a_{12} + 4\beta^2 a_2.$$

Mais comme évidemment

$$a_2 = \frac{1}{4}a_1 \quad ; \quad a_{12} = \frac{1}{2}a_1,$$

on aura:

$$a = (1-\beta)^2 a_1 + 2(1-\beta)\beta a_1 + \beta^2 a_1 = a_1,$$

de sorte que la grandeur  $a$  pour un corps simple, consistant partiellement de molécules doubles et de molécules simples, sera *indépendante du degré de dissociation*  $\beta$ , et toujours égale à  $a_1$  (c.-à-d. lorsqu'on considère une quantité moléculaire double du corps étudié).

En écrivant

$$-b_1 + 2b_2 = \mathcal{A}b,$$

où  $\mathcal{A}b$  représente l'*augmentation* du volume moléculaire  $b$ , lorsque une molécule double se transforme en deux molécules simples, nous aurons donc:

$$a = \text{Const} = a_1$$

$$b = b_1 + \beta \mathcal{A}b.$$

En supposant  $b_1$  et  $b_2$  indépendants de  $v$  et de  $T$ , nous trouvons par conséquent de

$$p = \frac{(1+\beta)RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

pour  $\int p dv$  l'expression:

$$\int p \, dv = (1 + \beta) RT \log (v - b) + \frac{a}{v},$$

parceque dans cette intégration la grandeur  $\beta$  doit être supposé constante <sup>1)</sup>).

Pour  $\Omega' = \int p \, dv - pv - RT \sum n_i \cdot \log \sum n_i$  nous obtenons donc [ $\sum n_i = 1 + \beta$ ]:

$$\Omega' = (1 + \beta) RT \log \frac{v - b}{1 + \beta} + \frac{a}{v} - pv,$$

d'où il s'ensuit ( $a = \text{constant}$ ):

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} = RT \log \frac{v - b}{1 + \beta} - RT + \frac{(1 + \beta) RT}{v - b} \left( \frac{\partial v}{\partial \beta} - \frac{db}{d\beta} \right) - \frac{a}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \beta} - p \frac{\partial v}{\partial \beta}.$$

Or, en vertu de l'équation d'état (2) tous les termes avec  $\frac{\partial v}{\partial \beta}$  disparaîtront, et on obtiendra:

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} = RT \log \frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}} - RT - \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \Delta b, \dots \dots (3)$$

en remplaçant  $(1 + \beta) : (v - b)$  par sa valeur  $\left( p + \frac{a}{v^2} \right) : RT$ .

La relation (1) devient donc:

$$\log \frac{4\beta^2}{1 - \beta^2} = \left[ C_1 - 2C_2 + RT \log \frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}} - RT - \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \Delta b \right] : RT.$$

En posant maintenant:

$$\frac{C_1 - 2C_2}{RT} + \log RT - 1 - \log 4 = \log K, \dots \dots (4)$$

<sup>1)</sup> En effet,  $\psi$  étant l'énergie libre, on aura:

$$\psi = \psi_V + \int_V \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_\beta dv + \left( \frac{\partial \psi}{\partial \beta} \right)_v \frac{\partial \beta}{\partial v} dv \right].$$

Mais comme  $\left( \frac{\partial \psi}{\partial \beta} \right)_v$  reste toujours = 0 en vertu de l'équilibre de dissociation, nous aurons simplement:

$$\psi = \psi_V + \int_V \left( \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_\beta dv = \psi_V - \int_V p \frac{dv}{\beta},$$

d'où l'on voit, que dans l'intégration  $\int p dv$  la grandeur  $\beta$  peut être supposé constante. Voir aussi Ces Archives, Série 2, T. IX, Troisième partie: Sur quelques phénomènes remarquables chez la miscibilité partielle, etc. (1905), p. 43.

où  $K$  sera par conséquent une fonction de la température seulement, nous obtenons :

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{K}{p + a/v^2} e^{-\frac{p + a/v^2}{RT} \Delta b}, \dots \dots \dots (5)$$

c-à-d. la relation exacte pour la dissociation des molécules doubles, qui tiendra non seulement pour l'état gazeux, mais aussi pour l'état liquide.

Avec les valeurs de  $C_1$  et  $C_2$ , désignées plus haut, on peut écrire pour  $\log K$  d'après (4) :

$$\log K = -\frac{-k_1 + 2k_2}{R} + \frac{-k_1 + 2k_2}{R} \log T - \frac{-(e_1)_0 + 2(e_2)_0}{RT} + \\ + \frac{-(s_1)_0 + 2(s_2)_0}{R} + \log R + \log T - 1 - \log 4,$$

done en posant :

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\Sigma(\nu_1 k_1)}{R} + \frac{\Sigma[\nu_1 (s_1)_0]}{R} + \log R - 1 - \log 4 &= \log c \\ -\frac{k_1 + 2k_2}{R} &= \gamma \quad ; \quad -(e_1)_0 + 2(e_2)_0 = q_0 \end{aligned} \right\},$$

où  $q_0$  représente la *chaleur de dissociation*, absorbée par la transformation de 1 Gr. mol. double en 2 Gr. mol. simples chez  $T=0$ , nous aurons :

$$\underline{K = c T^{\gamma+1} e^{-\frac{q_0}{RT}} \dots \dots \dots (6)}$$

Les équations (5) et (6) combinées nous donneront donc la conduite *entière* d'un corps simple, quant au degré de dissociation de ses molécules doubles, depuis l'état liquide jusqu'à l'état gazeux dilué, et cela pour toutes les pressions et toutes les températures.

Dans l'état gazeux parfait  $p + \frac{a}{v^2} = p$ ; d'ailleurs  $\frac{p + a/v^2}{RT} \Delta b = (1 + \beta) \frac{\Delta b}{v - b}$ , où  $\frac{\Delta b}{v - b}$  sera négligeable, de sorte que dans ce cas l'équation (5) deviendra :

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{K}{p} \text{ (gaz parfaits), } \dots \dots \dots (5a)$$

avec (6) la formule bienconnue de GIBBS.

## § 2. Influence de la pression.

Nous étudierons en premier lieu l'influence de la pression.

Lorsque  $p=0$ , le volume  $v$  sera  $=\infty$  dans la phase gazeuse, et la formule (5a) donnera  $\beta=1$ , de sorte que dans l'état gazeux fort dilué toutes les molécules seront *simples*.

Lorsque  $p=\infty$ , la formule (5) donnera :

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 0 \times e^{\mp \infty} = 0 \text{ ou } \infty,$$

selon le signe de  $\Delta b$ . Pour les corps, où  $\Delta b$  est *négatif*, comme chez l'eau (la formation de molécules simples est accompagnée d'une *contraction* du volume moléculaire),  $\frac{\beta^2}{1-\beta^2}$  tendra à  $\infty$ , c.-à-d.  $\beta$  à 1. Mais pour les corps, où  $\Delta b$  est *positif*, cette fraction tendra à 0, donc  $\beta$  également à 0.

Ces relations sont représentées par les figures suivantes.

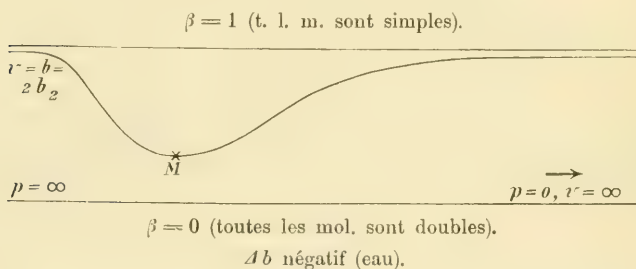


Fig. 1.

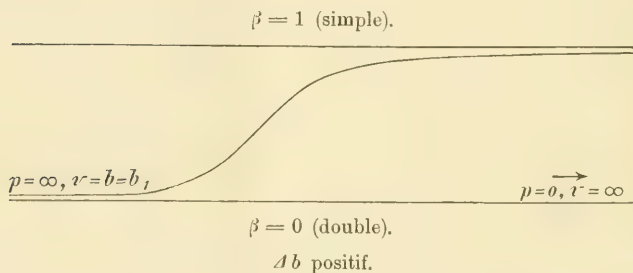


Fig. 2.

On voit donc, que chez l'eau, où  $\Delta b$  est *négatif*, une augmentation de la pression dans l'état gazeux donnera d'abord une augmentation de l'association. Mais lorsque la pression devient si grande que  $\Delta b$  ne peut plus être négligé auprès de  $v - b$ , c.-à-d. quand le volume s'approche à  $b$ , comme dans l'état liquide, l'association atteindra une valeur *maximale* (dépendant de la température). et décroîtra ensuite de plus en plus, pour disparaître entièrement lorsque la pression tend à  $\infty$ .

Dans le premier moment ce sera donc le dénominateur  $p + a/v^2$ , qui dominera, en causant une augmentation du système aux molécules doubles  $n_1$  [en vertu de la relation  $\left(\frac{n_2}{v}\right)^2 : \frac{n_1}{v} = f(T)$ ], quand  $v$  diminue; dans le dernier moment, où  $v$  reste sensiblement invariable, ce sera au contraire l'expression exponentielle, qui dominera alors, en causant un décroissement du système mentionné avec la diminution de  $v$ , en vertu du fait que le volume d'une molécule simple est plus petit que celui de  $1/2$  mol. double.

Mais chez les substances, où  $\Delta b$  est *positif*, une augmentation de la pression causera toujours une augmentation de l'association, jusqu'aux plus hautes pressions.

Je fais remarquer encore, que la valeur de  $\Delta b$  (négative ou positive) deviendra de plus en plus faible à mesure que la pression s'élève. Car dans le cas limite  $p = \infty$ ,  $v = b$ , il n'y aura plus de différence entre le volume d'une molécule double et deux molécules simples. Cela ne modifie pourtant en rien les conséquences, que nous venons de déduire; seulement l'accroissement ou le décroissement de  $\beta$  en devient relativement plus faible chez les fortes pressions.

Pour connaître plus exactement la variabilité de  $\beta$  avec  $p$ , il faudra déduire la valeur de  $\frac{\partial \beta}{\partial p}$ .

En écrivant pour (5):

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = K',$$

nous aurons, en différenciant par rapport à  $p$  ( $T = \text{constant}$ ):

$$\left(\frac{2}{\beta} + \frac{2\beta}{1 - \beta^2}\right) \frac{\partial \beta}{\partial p} = \frac{\partial \log K'}{\partial p} + \frac{\partial \log K'}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial p},$$

d'où résulte:

$$\frac{\partial \beta}{\partial p} \left[ \frac{2}{\beta(1 - \beta^2)} - \frac{\partial \log K'}{\partial \beta} \right] = -\frac{\Delta v}{RT}, \dots \dots (7)$$

puisque en vertu d'un théorème bienconnu  $\frac{\partial \log K'}{\partial p} = -\frac{\Delta v}{RT}$ .

Nous démontrerons, que dans notre cas cette relation sera effectivement vérifiée. Or, pour celà il est nécessaire de connaître d'abord la valeur de  $\Delta v$ .

L'équation

$$v - b = \frac{(1 + \beta) RT}{p + a/v^2}$$

donne, en différentiant par rapport à  $\beta$  ( $p$  et  $T$  constant):

$$\frac{1}{v-b} \left( \frac{\partial v}{\partial \beta} - \frac{db}{d\beta} \right) = \frac{1}{1+\beta} + \frac{1}{p+a/v^2} \frac{2a}{v^3} \frac{\partial v}{\partial \beta}.$$

Mais  $\left( \frac{\partial v}{\partial \beta} \right)_{p,T} = \Delta v$ , c.-à-d. l'augmentation du volume, lorsque

une molécule double se transforme en deux molécules simples, et nous obtenons:

$$\Delta v \left[ \frac{1}{v-b} - \frac{2a/v^3}{p+a/v^2} \right] = \frac{1}{1+\beta} + \frac{\Delta b}{v-b},$$

ou bien

$$\Delta v = \frac{\Delta b + \frac{v-b}{1+\beta}}{1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v-b}{p+a/v^2}}, \dots \dots \dots (8)$$

où le dénominateur sera toujours positif, parce qu'un changement de signe est exclu,  $\Delta v$  ayant toujours une valeur finie.

Chez les gaz parfaits, où  $b$  et  $\Delta b$  sont négligeables auprès de  $v$ , et  $a/v^2$  auprès de  $p$ , cela devient simplement:

$$\Delta v = \frac{v}{1+\beta} \text{ (gaz parfaits)}. \dots \dots \dots (8a)$$

Lorsque le volume s'approche au volume limite,  $v-b$  devient  $=0$ , et seulement dans ce cas extrême  $\Delta v = \Delta b$ . Mais dans le cas de liquides ordinaires on ne peut nullement confondre  $\Delta v$  avec  $\Delta b$ . Car on aura alors:

$$\frac{1}{1+\beta} \frac{v-b}{v} = \frac{RT}{v(p+a/v^2)} = \frac{RT}{a/v} = \frac{RT}{fRT_c} = \frac{1}{f} \frac{T}{T_c},$$

où  $T_c$  représente la température critique de la substance. La for-

mule (8) devient donc, en supposant (p. e. chez l'eau à 20° C)  $\beta = 1/5$ , tandis que  $\frac{1}{f} \frac{T}{T_c} = \frac{1}{9} \frac{293}{638} = \frac{1}{20}^1$ :

$$\Delta v = \frac{\Delta b + \frac{1}{20} v}{1 - 2 \times \frac{1}{5} \times \frac{1}{20}} = {}^{25}_{22} (\Delta b + \frac{1}{20} v).$$

Or, chez l'eau on a  $\frac{\Delta v}{v} = \frac{-8,44}{18} = -0,47^2$ , de sorte que l'on aura dans ce cas:

$$\frac{\Delta b}{v} = ({}^{25}_{22} \times -0,47) - \frac{1}{20} = -0,41 - 0,05 = -0,46,$$

c.-à-d. à peu près la même valeur que celle de  $\frac{\Delta v}{v}$ . Mais en général il y aura une différence appréciable entre ces deux grandeurs. Il se peut p. e., que  $\Delta b$  soit = 0; alors  $\Delta v$  ne disparaît nullement, car le terme  $\frac{v-b}{1+\beta}$  subsistera. Le changement de volume  $\Delta v = \frac{\partial v}{\partial \beta}$ , lorsque une molécule double se transforme en deux molécules simples, est du dans ce cas seulement au facteur  $1 + \beta$  auprès de  $RT$  dans l'équation d'état.

Dans les cas, où  $\Delta b$  est *negatif*, comme chez l'eau, la grandeur  $\Delta v$  doit donc nécessairement *changer de signe* pour une certaine valeur de  $v$ , que nous pouvons calculer de (8). Comme nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned} \Delta b + \frac{v-b}{1+\beta} &= \frac{1}{1+\beta} [(1+\beta) \Delta b + v - (b_1 + \beta \Delta b)] = \\ &= \frac{v-b_1 + \Delta b}{1+\beta} = \frac{v-2(b_1-b_2)}{1+\beta}, \end{aligned}$$

ce changement de signe aura lieu, lorsque  $v = 2(b_1 - b_2)$ .

<sup>1</sup>) Quant au facteur  $f=9$ , nous en pouvons déterminer la valeur de la manière suivante. Pour  $\frac{a}{v}$  on peut écrire  $\frac{4a_2}{3,18 v_2} = 1,26 \frac{a_2}{v_2}$ ; parce que  $a = 4a_2$ , tandis que  $v = 36,06$ ,  $v_2 = 11,84$  (l. c. dans 2), p. 13), donc  $v = 3,18 v_2$ . Or,  $\frac{a_2}{v_2} = 7 RT_c$ , où chez l'eau  $T_c = T_c$  parce qu'à la température critique toutes les molécules seront déjà simples. Nous avons par suite  $a/v = 1,26 \times 7 RT_c = 8,8 RT_c$ .

<sup>2</sup>) Ueber die teilweise Association der Flüssigkeitsmoleculé, Z. f. physik. Ch. **31** (Jubelband VAN 'T HOFF, S. 12. (1899).

Pour l'eau cette valeur de  $v$  sera  $^1) = 2(37,32 - 10,40) = 53,8$  ccM. pour 36 Gr., ou 1,5 ccM. pour 1 Gr. Ce sera donc dans l'état liquide à des températures assez hautes. Aux températures ordinaires (ou bien aux températures plus élevées, quand la pression est suffisamment haute)  $\Delta v$  sera déjà négatif comme  $\Delta b$ .

Mais lorsque  $-\Delta b$  possède une valeur plus faible, le changement de signe ne se présentera que pour des valeurs de  $v/b$  dans le voisinage de l'unité.

Calculons maintenant la valeur de  $\frac{\partial \log K'}{\partial p}$ , pour effectuer la vérification, que nous avons annoncé plus haut. On aura, en vertu de (5):

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \log K'}{\partial p} \right)_{\beta} &= -\frac{1}{p + a/v^2} \left[ 1 - \frac{2a}{v^3} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{\beta} \right] - \frac{\Delta b}{RT} \left[ 1 - \frac{2a}{v^3} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{\beta} \right] \\ &= - \left[ 1 - \frac{2a}{v^3} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{\beta} \right] \left[ \frac{1}{p + a/v^2} + \frac{\Delta b}{RT} \right], \end{aligned}$$

Mais de

$$p = \frac{(1 + \beta) RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

il s'ensuit:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\beta} = -\frac{(1 + \beta) RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = -\frac{p + a/v^2}{v - b} + \frac{2a}{v^3},$$

de sorte que

$$\begin{aligned} 1 - \frac{2a}{v^3} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{\beta} &= 1 - \frac{2a/v^3}{\frac{p + a/v^2}{v - b} - \frac{2a}{v^3}} \\ &= \frac{\frac{p + a/v^2}{v - b}}{\frac{p + a/v^2}{v - b} - \frac{2a}{v^3}} = \frac{1}{1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v - b}{p + a/v^2}}. \end{aligned}$$

On a donc:

<sup>1)</sup> l. c. p. 13. Avec  $\frac{v - b}{v} = \frac{6}{5} \times \frac{1}{20} = \frac{3}{50}$  on trouve  $\frac{b}{v} = \frac{47}{50}$ . Et comme (à 15°,56)  $v = 18,03$  ccM. pour 18,015 Gr.  $H_2O$ , la grandeur  $b$  sera  $= 16,95$  ccM., c.-à-d. 33,90ccM. pour 36 Gr.  $H_2O$ . Pour  $-\Delta b$  nous trouvons  $\frac{46}{47} \times 8,44 = 8,26$  ccM. (pour le facteur  $\frac{46}{47}$  voir p. 243) ou bien 16,52 ccM. pour 36 Gr.  $H_2O$ , de sorte que l'on aura avec  $\beta = 0,207$ :

$$\begin{aligned} b &= b_1 + \beta \Delta b = 33,90 & ; & \quad -\beta \Delta b = 3,42, \\ \text{donc} \quad b_1 &= 37,32 & ; & \quad b_2 = 10,40 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \log K'}{\partial p} = -\frac{1}{RT} \frac{Ab + \frac{RT}{p + a/v^2}}{1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v-b}{p + a/v^2}} = -\frac{Av}{RT},$$

d'après la relation (8).

Pour la valeur de  $\frac{\partial \log K'}{\partial \beta}$  nous trouvons:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \log K'}{\partial \beta} \right)_{p,T} &= -\frac{1}{p + a/v^2} \left( -\frac{2a}{v^3} \frac{\partial v}{\partial \beta} \right) - \frac{Ab}{RT} \left( -\frac{2a}{v^3} \frac{\partial v}{\partial \beta} \right) \\ &= \frac{2a}{v^3} Av \left[ \frac{1}{p + a/v^2} + \frac{Ab}{RT} \right] \\ &= \frac{2a}{v^3} \frac{(Av)^2}{RT} \left[ 1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v-b}{p + a/v^2} \right]. \end{aligned}$$

Nous aurons donc finalement en vertu de (7):

$$\frac{\partial \beta}{\partial p} = -\frac{Av}{RT} : \left[ \frac{2}{\beta(1-\beta^2)} - \frac{2a}{v^3} \frac{(Av)^2}{RT} \left( 1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v-b}{p + a/v^2} \right) \right]. \quad (7'')$$

Le signe de  $\frac{\partial \beta}{\partial p}$  sera par suite déterminé par le signe de  $-Av$ , puisque l'expression entre  $[]$  est essentiellement positive; cette expression ne peut jamais changer de signe, parce que  $\frac{\partial \beta}{\partial p}$  ne peut pas devenir infiniment grand. (c.-à-d. pour les états *stables*).

Ainsi la valeur minimale de  $\beta$  dans la Fig. 1 sera entièrement déterminée par la valeur de  $p$  ou de  $v$ , pour laquelle  $Av=0$ . D'après l'équation (8) cette valeur sera donnée par

$$\frac{v-b}{1+\beta} = -Ab, \text{ c.-à-d. } v = 2(b_1 - b_2),$$

comme nous avons vu plus haut.

En substituant cela dans la relation (5) pour  $\beta$ , celle-ci deviendra, puisque  $p + a/v^2 = \frac{(1+\beta)RT}{v-b}$ :

$$\left( \frac{\beta^2}{1-\beta^2} \right)_{min.} = \frac{K}{RT} (-Ab) \times e, \dots \dots \dots (9)$$

équation, donnant pour  $\beta_{min.}$  une valeur, qui dépendra seulement de  $T$ .

On peut facilement calculer cette valeur, quand la valeur de  $\beta$  est connue pour une seule valeur de  $v$  dans l'état gazeux parfait. Car alors on aura:

$$\left(\frac{\beta^2}{1-\beta^2}\right)_{gaz} = \frac{K}{p} = \frac{Kv}{pv} = \frac{Kv}{(1+\beta)RT},$$

ou bien

$$\left(\frac{\beta^2}{1-\beta^2}\right)_{gaz} = \frac{Kv}{RT}.$$

On aura par suite :

$$\left(\frac{\beta^2}{1-\beta^2}\right)_{min} = \left(\frac{\beta^2}{1-\beta^2}\right)_{gaz} \times \frac{-Ab}{v} \times e \dots \dots \dots (9a)$$

Si nous avons trouvé p. e.  $\beta = 3/4$  pour  $v = 1000 \times (-Ab)$ , on aurait :

$$\left(\frac{\beta^2}{1-\beta^2}\right)_{min} = 2^{1/4} \times 0,001 \times 2,718 = 0,006116,$$

donc

$$\beta_{min} = 0,078 = 1/13.$$

Et ainsi de suite.

### § 3. Influence de la température.

Dans le paragraphe précédent la température était maintenue constante, tandis que la pression variait. Maintenant nous supposerons  $p = \text{constant}$ , et nous examinerons l'influence de changements de la température sur le degré de dissociation  $\beta$  des molécules doubles.

Lorsque  $T=0$ , la grandeur  $K$  deviendra d'après (6)  $= 0 \times e^{-\infty} = 0$ , quand  $q_0$  est supposé positif. Dans les cas de dissociation, que nous étudions, ce sera toujours le cas. D'ailleurs, dans (5)  $p + a/v^2$  restera fini, tandis que l'expression exponentielle avec  $Ab$  tendra à  $e^\infty$ , lorsque  $Ab$  est négatif, comme chez l'eau, et à  $e^{-\infty}$ , lorsque  $Ab$  est positif.

Dans le premier cas il dépendra donc du signe de [comparer (5) et (6)]

$$q_0 + (p + a/v^2) Ab = q_0 + a/b^2 Ab,$$

si le second membre de (5) tendra à 0 ou bien à  $\infty$ . Dans tous les cas, où  $Ab$  aura une valeur négative relativement grande, comme p. e. chez l'eau, il se pourra donc, que la grandeur mentionnée — où  $(p + a/v^2) Ab$  représente la chaleur absorbée par l'agrandissement du volume moléculaire en vertu de la transformation d'une molécule double en deux molécules simples <sup>1)</sup> — devient

<sup>1)</sup> Donc  $(p + a/v^2)(-Ab)$  la chaleur dégagée par la contraction du volume moléculaire.

*négative*, et que  $\beta$  tendra à 1 pour  $T=0$  au lieu de à 0, comme dans les cas ordinaires. Il y aura alors une valeur de  $\beta$  *minimale* (dépendant de la pression), comme dans le cas de la Fig. 1.

Dans le second cas, c.-à-d. quand  $\Delta b$  est *positif*,  $\beta$  sera toujours  $=0$ , lorsque  $T=0$ .

Examinons en second lieu le cas  $T=\infty$ . Alors  $K$  deviendra d'après (6)  $=\infty \times 1 = \infty$ . Encore  $p + \frac{a}{v^2} = p$  reste fini, tandis que l'expression exponentielle dans (5) tendra à 1. On aura donc  $\beta = 1$ , puisque la second membre de (5) deviendra infiniment grand.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans les figures suivantes.

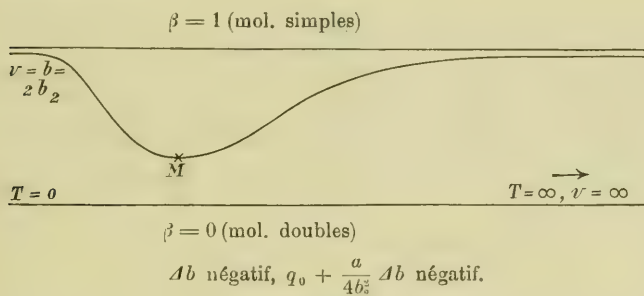


Fig. 3.

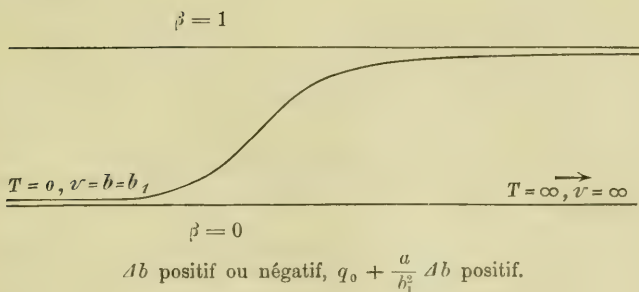


Fig. 4.

Après cet examen provisoire, nous déduirons l'expression générale pour  $\frac{\partial \beta}{\partial T}$ , qui nous donnera tous les détails sur l'allure des courbes, tracées dans les Fig. 3 et 4.

Des relations (5) et (6), c.-à-d.

$$1 \frac{\beta^2}{\beta^2} = \frac{c T^{\gamma+1} e^{-\frac{q_0}{RT}} e^{-\frac{p+a/v^2}{RT}} A^b}{p + a/v^2} = K', \dots \quad (5)$$

il s'ensuit, en différenciant par rapport à  $T$  ( $p$  reste constant):

$$\left( \frac{2}{\beta} + \frac{2\beta}{1-\beta^2} \right) \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial \log K'}{\partial T} + \frac{\partial \log K'}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T},$$

done

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} \left[ \frac{2}{\beta(1-\beta^2)} - \frac{\partial \log K'}{\partial \beta} \right] = \frac{q}{R T^2}, \dots \quad (10)$$

parce que nous savons, que  $\frac{\partial \log K'}{\partial T} = \frac{q}{R T^2}$ , où  $q$  représente la chaleur totale, absorbée par la transformation d'une molécule double en deux molécules simples.

Nous pouvons déterminer cette grandeur  $q$  de la même manière que celle, dont nous avons déduit l'expression pour  $A v = \left( \frac{\partial v}{\partial \beta} \right)_{p, T}$ .  
On aura donc:

$$q = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} \right)_{p, T} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_1} + 2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_2},$$

où  $\varepsilon = e + p v$  représente l'énergie totale de la substance étudiée. Or, cette énergie est donnée par la formule thermodynamique:

$$\varepsilon = \Sigma [\nu_1 (e_1)_0] + \Sigma (\nu_1 k_1) T + T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\omega}{T} \right)_{v, \beta} + p v,$$

où  $\omega = \int p_\beta dv$ . Pour cette grandeur  $\omega$  nous avons trouvé déjà:

$$\omega = \Sigma n_1 \cdot R T \log (v-b) + \frac{a}{v},$$

de sorte que

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\omega}{T} \right)_{v, \beta} = - \frac{1}{T^2} \frac{a}{v},$$

et

$$\varepsilon = \Sigma [\nu_1 (e_1)_0] + \Sigma (\nu_1 k_1) T - \frac{a}{v} + p v.$$

Pour  $q$  nous trouvons donc:

$$q = [-(e_1)_0 + 2(e_2)_0] + (-k_1 + 2k_2) T + \frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{a}{v} + p v \right),$$

c.-à-d.

$$q = q_0 + \gamma RT + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \Delta v \dots \dots \dots (11)$$

Pour  $T=0$  cela devient simplement  $q_0 + a/v^2 \Delta b$ , expression, que nous avons rencontré déjà dans notre examen provisoire.

Il ne sera pas difficile de vérifier maintenant, si en effet nous pouvons écrire  $\left(\frac{\partial \log K'}{\partial T}\right)_\beta = \frac{q}{RT^2}$ . Or, on déduit de l'expression pour  $K'$  dans la forme:

$$K' = \frac{c}{R} T' e^{-\frac{q_0}{RT}} \frac{v-b}{1+\beta} e^{-\frac{1+\beta}{v-b} \Delta b},$$

en écrivant  $\frac{(1+\beta)RT}{v-b}$  au lieu de  $p + a/v^2$ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \log K'}{\partial T}\right)_\beta &= \frac{\gamma}{T} + \frac{q_0}{RT^2} + \frac{1}{v-b} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\beta + \frac{1+\beta}{(v-b)^2} \Delta b \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\beta \\ &= \frac{1}{RT^2} [q_0 + \gamma RT] + \frac{1+\beta}{(v-b)^2} \left[\Delta b + \frac{v-b}{1+\beta}\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\beta. \end{aligned}$$

La grandeur  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\beta$  est trouvé de l'équation d'état

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = (1+\beta)RT,$$

d'où résulte:

$$\left[(v-b) \left(-\frac{2a}{v^3}\right) + \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\beta = (1+\beta)R,$$

donc

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\beta = \frac{(1+\beta)R}{\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left(1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v-b}{p + a/v^2}\right)}.$$

Nous trouvons donc, en vertu de (8):

$$\left(\frac{\partial \log K'}{\partial T}\right)_\beta = \frac{1}{RT^2} [q_0 + \gamma RT] + \frac{(1+\beta)^2 R}{(v-b)^2 \left(p + a/v^2\right)} \Delta v,$$

c.-à-d.

$$\left(\frac{\partial \log K'}{\partial T}\right)_\beta = \frac{1}{RT^2} \left[q_0 + \gamma RT + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \Delta v\right] = \frac{q}{RT^2}.$$

On peut écrire maintenant, comme (voir § 2)

$$\left( \frac{\partial \log K'}{\partial \beta} \right)_{T,p} = \frac{2a}{v^3} \frac{(\mathcal{A}v)^2}{RT} \left[ 1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v-b}{p + a/v^2} \right];$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{q}{RT^2} : \left[ \frac{2}{\beta(1-\beta^2)} - \frac{2a}{v^3} \frac{(\mathcal{A}v)^2}{RT} \left( 1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v-b}{p + a/v^2} \right) \right], \dots (10^a)$$

où l'expression entre [ ] ne peut pas devenir négative. Car alors cette expression changerait de signe et  $\frac{\partial \beta}{\partial T}$  deviendrait  $\infty$ , ce qui est impossible dans le domaine stable.

La grandeur  $\frac{\partial \beta}{\partial T}$  aura donc toujours le signe de  $q$ , où  $q$  est donné par (11).

Si  $q$  aurait une valeur négative en vertu d'une très grande valeur négative de  $\mathcal{A}b$ , comme dans la Fig. 3,  $\frac{\partial \beta}{\partial T}$  serait *négatif* pendant l'intervalle, où  $q$  est négatif. Dans tous les autres cas  $\frac{\partial \beta}{\partial T}$  sera toujours *positif*.

La valeur minimale en  $M$  (Fig. 3) sera déterminé par  $q=0$ , c.-à-d. :

$$q_0 + \gamma RT + \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \mathcal{A}v = 0.$$

Mais comme ce cas se présentera seulement pour des valeurs de  $\mathcal{A}v$  négatives assez grandes, c.-à-d. dans le domaine des températures relativement basses, on pourra écrire approximativement  $\mathcal{A}v = \mathcal{A}b$  (comp (8)), et l'on aura :

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{q_0 + \gamma RT}{-\mathcal{A}b}.$$

Pour  $\beta_{min}$  nous trouverons par suite, d'après (5) :

$$\left( \frac{\beta^2}{1-\beta^2} \right)_{min} = cT^{\gamma+1} e^{\gamma} \frac{-\mathcal{A}b}{q_0 + \gamma RT}.$$

Ces dernières équations donneront avec l'équation d'état les valeurs de  $T$ ,  $v$  et  $\beta$  dans le point  $M$ . Cette valeur dépendra encore de  $p$ .

Chez l'eau  $\frac{\partial \beta}{\partial T}$  est trouvé *positif* dans l'intervalle de 0° C. jusqu'à 140° C, car  $\beta$  s'accroît depuis 0,17 à 0,55. Il sera donc improbable, qu'à des température inférieures à 0° C.  $\frac{\partial \beta}{\partial T}$ , c.-à-d.  $q$ , changerait de signe, puisque  $v$  et  $b$ ,  $\mathcal{A}v$  et  $\mathcal{A}b$  sont déjà à peu près identiques, tandis que  $\gamma$  aura en général une valeur relativement faible

Il va sans dire que le raisonnement précédent se rapporte seulement aux pressions ordinaires. Quand la pression est suffisamment élevée, le signe de  $q$  changera nécessairement, quelle que soit la valeur de  $T$ .

Dans notre Mémoire sur l'association <sup>1)</sup> nous avons calculé la valeur de  $q$  chez l'eau de la relation

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{q}{RT^2} : \frac{2}{\beta(1-\beta^2)},$$

en négligeant le terme  $\frac{\partial \log K'}{\partial \beta}$ . Mais comme nous venons de voir, ce terme peut être supprimé seulement lorsque  $\Delta v = 0$ . Or, chez l'eau ce n'est point du tout le cas, et nous calculerons ici la correction nécessaire en vertu de la grandeur  $\Delta v$ . Cette correction sera d'après (10a):

$$\frac{2a}{v^3} \frac{(\Delta v)^2}{RT} \left[ 1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v-b}{p+a/v^2} \right].$$

Avec  $\frac{\Delta v}{v} = -0,47$ ,  $\frac{a}{v} : RT = 20$ ,  $\frac{v-b}{v} = 6/5 \times 1/20$  (voir plus haut) cela devient, en supprimant  $p$ :

$$2 \times 20 \times 0,221 (1 - 2 \times 6/5 \times 1/20) = 8,84 \times 22/25 = 7,78.$$

On aura donc au lieu de  $\frac{2}{\beta(1-\beta^2)}$ :

$$\frac{2}{\beta(1-\beta^2)} (1 - 1/2 \beta(1-\beta^2) \times 7,78) = \frac{2}{\beta(1-\beta^2)} (1 - 0,805),$$

comme  $\beta = 0,217$  pour  $T = 20^\circ \text{C}$ , donc  $\beta(1-\beta^2) = 0,207$ .

Au lieu de 1920 Gr. kal. pour la transformation de 18 Gr.  $(H_2O)_2$ , ou bien 3840 Gr. kal. pour 36 Gr., on trouve maintenant  $3840 \times 0,195 = 750$  Gr. kal., c.-à-d. une valeur, qui n'est par encore le cinquième de la valeur originelle, calculée sans considérer le terme  $\frac{\partial \log K'}{\partial \beta}$ . On voit de cet exemple, quelle erreur on introduirait ici de supposer la „constante”  $K'$  indépendante de  $\beta$ .

Comme  $\frac{a}{v^2} \Delta v = \frac{a}{v} \times \frac{\Delta v}{v} = 9 RT_c \times -0,47 = -5150$ , on aura d'après (11):

$$750 = q_0 + \gamma RT - 5150,$$

de sorte qu'on trouve pour  $q_0 + \gamma RT'$  la valeur 5900 Gr. kal. La chaleur de dissociation *interne* sera donc (à  $20^\circ \text{C}$ ) = 5900

<sup>1)</sup> l. c.

Gr. kal., tandis que la chaleur, due à la *contraction*, qui accompagne la transformation des molécules doubles, s'élève à — 5150 Gr. kal., une valeur considérable. Il n'y reste par conséquent pour la chaleur de dissociation *totale* que 750 Gr. kal. (à 20° C.).

Quant à la grandeur  $\gamma = \frac{-k_1 + 2k_2}{R}$ , on sait seulement que  $k_2 = 6$  environ, et que  $2k_2 > k_1$ . Pour une molécule à 6 atomes, comme  $(H_2O)_2$ , on peut s'attendre à une valeur  $k_1 = 9$  à peu près. On aurait par suite  $\gamma = 3/2$ . Avec cette valeur on trouve  $q_0 = 5900 - 3T = 5900 - 880 = 5000$  Gr. kal. approximativement.

#### § 4. Association des vapeurs saturées.

Lorsque nous voulons étudier le changement de l'association des *vapeurs saturées*, il faut prendre en considération, que la courbe de saturation s'étend de  $T = 0$ ,  $p = 0$  ( $v = \infty$ ) jusqu'au point critique, et que par suite la température et la pression s'élèvent toutes les deux. Or, la grandeur  $\beta$  s'accroît avec la température et décroît avec la pression; de sorte que la possibilité existe, que la dissociation des molécules doubles atteindra une valeur *maximale* dans quelque point de la courbe de saturation, tandis que  $\beta$  sera plus faible dans le point critique, et que cette grandeur s'approche à 0 à des températures et des pressions très basses. C'est en effet le cas avec la vapeur de l'*acide acétique*. En d'autres cas, p. e. chez l'*eau*, la dissociation s'accroît continuellement dès le point critique jusqu'aux températures basses.

Nous voulons examiner maintenant quelles sont les conditions de cette double conduite.

Pour  $\left(\frac{d\beta}{dT}\right)_{sat}$  nous aurons:

$$\left(\frac{d\beta}{dT}\right)_{sat} = \frac{\partial \beta}{\partial T} + \frac{\partial \beta}{\partial p} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat}.$$

Or, d'après les relations (10) et (7) on peut écrire:

$$\left(\frac{d\beta}{dT}\right)_s = \left[ \frac{q}{RT^2} : \frac{2}{\beta(1-\beta^2)} \right] - \left[ \frac{Av}{RT} : \frac{2}{\beta(1-\beta^2)} \right] \left(\frac{dp}{dT}\right)_s,$$

lorsque nous négligeons le terme  $-\frac{\partial \log K'}{\partial \beta}$  dans l'état gazeux, ce qui est permis quand la vapeur est suffisamment éloignée du point critique (voir (7<sup>a</sup>) et (10<sup>a</sup>)).

Pour les grandeurs  $q$  et  $\mathcal{A}v$  nous aurons dans ces conditions d'après (8<sup>a</sup>) et (11):

$$\mathcal{A}v = \frac{v}{1+\beta} = \frac{RT}{p} ; q = (q_0 + \gamma RT) + RT = q_0 + (\gamma + 1) RT,$$

le travail *externe* (et interne)  $(p + \frac{1}{v}) \mathcal{A}v$  se réduisant à  $p \mathcal{A}v = RT$ .

On aura donc:

$$\frac{2}{\beta(1-\beta^2)} \left( \frac{d\beta}{dT} \right) = \frac{q}{RT^2} - \frac{1}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_s = \frac{1}{RT^2} \left[ q - RT \frac{T}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_s \right].$$

La grandeur  $\frac{T}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_s$  sera représentée par la formule

$$\frac{T}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right) = f \frac{T_c}{T},$$

où  $f=7$  pour les substances normales. Nous avons vu dans le § 2, que chez l'eau  $f$  s'élève à 9; et pour les substances anormales, où la dissociation des molécules doubles n'est pas accompagnée d'une contraction de volume, le facteur  $f$  peut atteindre une valeur encore plus élevée, savoir 14 (en supposant qu'à la température critique toutes les molécules sont simples).

On peut donc écrire:

$$\frac{2}{\beta(1-\beta^2)} \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s = \frac{1}{RT^2} [q - RfT_c], \dots \dots \dots (12)$$

où  $q$  sera encore une fonction de  $T$ , c.-à-d.  $= q_0 + (\gamma + 1) RT$ .

Lorsque donc

$$q > RfT_c,$$

on aura une valeur *positive* pour  $\left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s$ , ce qui signifie que  $\beta$  s'accroît avec  $T$  dans la partie inférieure de la courbe de saturation. Alors l'influence de la *température* le gagnera sur celle de la pression. Ce sera le cas chez l'acide acétique.

Mais lorsque  $q$  reste  $< RfT_c$ ,  $\left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s$  prendra une valeur *néga-*  
*tive*, et  $\beta$  décroît avec  $T$  dans la partie inférieure de la courbe de saturation. Maintenant c'est la *pression*, qui aura l'influence la plus grande. Ce cas se présentera chez l'eau.

On conçoit aisément que dans le cas de l'acide acétique  $\beta$  tendra à 0 lorsque  $T$  s'approche à 0, c.-à-d. que toutes les molécules seront doubles pour  $T=0$ ; tandis que dans le cas de l'eau

$\beta$  tendra à 1, de sorte qu'alors toutes les molécules seront simples pour  $T=0$ . En effet, la vapeur d'eau possède déjà aux températures ordinaires une densité normale ( $\beta = 1$ ); tandis qu'à 100° C. la densité est trouvée de 2,5 % plus grande que celle, calculée de la loi de Boyle. Cette déviation dépasse les déviations ordinaires de cette loi dans les conditions où se trouve la vapeur d'eau à 100° C.

Quand on s'approche de la température critique, la valeur de  $\beta$  *décroîtra* dans les deux cas. Car alors  $T$  et  $p$  ne varient que très faiblement, tandis que  $v$  décroît rapidement. Et dans la relation (5), savoir

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{K}{p + a/v^2} \text{ ou bien } \frac{\beta^2}{1-\beta} = \frac{K}{RT} (v-b), \dots (5a)$$

où le terme exponentiel avec  $Ab$  est supprimé,  $\frac{\beta^2}{1-\beta}$  dépendra principalement de  $v-b$ , lorsque  $T$  reste sensiblement constant.

Chez l'acide acétique il y aura donc une valeur *maximale* pour  $\beta$  sur la courbe de saturation dans le voisinage du point critique.

Comme la vapeur du paraldehyde<sup>1)</sup> présente probablement

<sup>1)</sup> Ici on a affaire avec la dissociation d'une molécule *triple* en *trois* molécules simples. On trouvera facilement que dans ce cas tout restera le même; seulement il faut remplacer dans (12) le facteur  $\frac{2}{\beta(1-\beta^2)}$  par  $\frac{n}{\beta(1-\beta)(1+(n-1)\beta)}$ ,

où  $n=3$ , et  $RfT_c$  par  $(n-1)RfT_c$ ,  $Av$  étant en général  $=(n-1)\frac{RT}{p}$ . Comparer BAKHUIS ROOZEBOOM, Over phasenevenwichten in het stelsel acetaldehyd + paraldehyd met en zonder moleculaire transformatie, Versl. K. Akad. v. Wet. Amsterdam 8 Oct. 1902; VAN DER WAALS, Eenige opmerkingen over den gang der moleculaire transformatie, Ibid. 5 Nov. 1902; VAN DER WAALS—KOHNSTAMM (1908), p. 168—174.

VAN DER WAALS néglige dans sa théorie les grandeurs  $\gamma = \frac{-k_1 + 2k_2}{R}$  et  $Ab$ .

Le dernier est permis, parce qu'il considère seulement la branche-vapeur de la courbe de saturation, mais il n'est nullement permis de supprimer la grandeur  $\gamma$ . Nous avons vu dans le paragraphe précédent que chez l'eau  $\gamma$  sera approximativement  $= \frac{3}{2}$ . Si  $\gamma$  serait  $= 0$ , on aurait d'après (5a), savoir

$$\frac{\beta^2}{1-\beta} = \frac{c}{R} T^\gamma e^{-\frac{q_0}{RT}} v,$$

que pour  $T=\infty$  le second membre s'approche à une *valeur-limite*, c. à-d.  $\frac{c}{R} v$ .

Le gaz ne pourrait donc *jamais* se dissocier totalement ( $v$  supposé constant) et  $\beta$  tendrait à une valeur maximale. Nous savons, que c'est seulement le cas

une telle valeur maximale, sa conduite sera le même que celle de l'acide acétique.

Quant à la branche-liquide de la courbe de saturation, tout dépendra de  $T$ , parce que  $v-b$  ne décroîtra alors que très peu. La valeur de  $\beta$  s'approche donc ici à 0, lorsque la température s'abaisse de plus en plus.

Nous avons vu, que dans le cas de l'acide acétique  $\beta$  s'approche à 0 à des températures basses aussi bien sur la branche-liquide que sur la branche-vapeur de la courbe de saturation. On peut se demander si dans ce cas  $\beta$  (liquide) sera  $<$  ou bien  $>$   $\beta'$  (vapeur) pour les mêmes températures. Or, cela dépendra d'après (5) et (5a) uniquement du rapport

$$v' : (v-b) e^{-\frac{a/v}{RT} - \frac{Ab}{v}},$$

où l'expression exponentielle est omis auprès de  $v'$  (le volume de la vapeur) en vertu de  $\frac{Ab}{v'} = 0$ ; ou bien de la grandeur

$$\lambda = \log \frac{v'}{v-b} + \frac{a/v}{RT} - \frac{Ab}{v}.$$

Mais comme on aura pour la pression de saturation l'expression approximative ( $\beta$  supposé = 0)

$$p = \frac{1}{v'-v} \int \left( \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = \frac{RT}{v'-v} \log \frac{v'-b}{v-b} - \frac{a}{vv'},$$

on pourra écrire:

$$\log \frac{v'}{v-b} = \frac{p + \frac{a}{vv'}}{RT : v'} = 1 + \frac{a/v}{RT}.$$

On trouve par conséquent pour  $\lambda$ :

$$\lambda = 1 + \frac{a/v}{RT} + \frac{a/v}{RT} - \frac{Ab}{v} = \frac{a/v}{RT} \left[ 1 + \frac{RT}{a/v} + \frac{Ab}{v} \right].$$

pour des substances comme le  $HI$ , où chez la dissociation en  $H_2 + I_2$   $\Sigma (r_1 k_r)$  et  $\Sigma r_1$  sont = 0. Alors la formule de GIBBS-PLANCK tout à fait générale:

$$H c_1^{-1} = c T^{\gamma + \theta} e^{-\frac{q_0}{RT}} p^{-\gamma},$$

où  $\theta$  représente  $\Sigma r_1$ , devient  $H c_1^{-1} = c e^{-\frac{q_0}{RT}}$ , indépendant de la pression ou du volume, et dont le second membre s'approche pour  $T = \infty$  à  $c$ . [Comp. mon livre: Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential (1906), p. 68—74]. Toutefois le résultat de M. VAN DER WAALS est exact; seulement la chaleur de dissociation  $q$  ne renferme pas chez lui le terme  $\gamma RT$ .

Lorsque  $\Delta b$  est positif,  $\lambda$  sera toujours positif, donc  $\beta' > \beta$ . Et

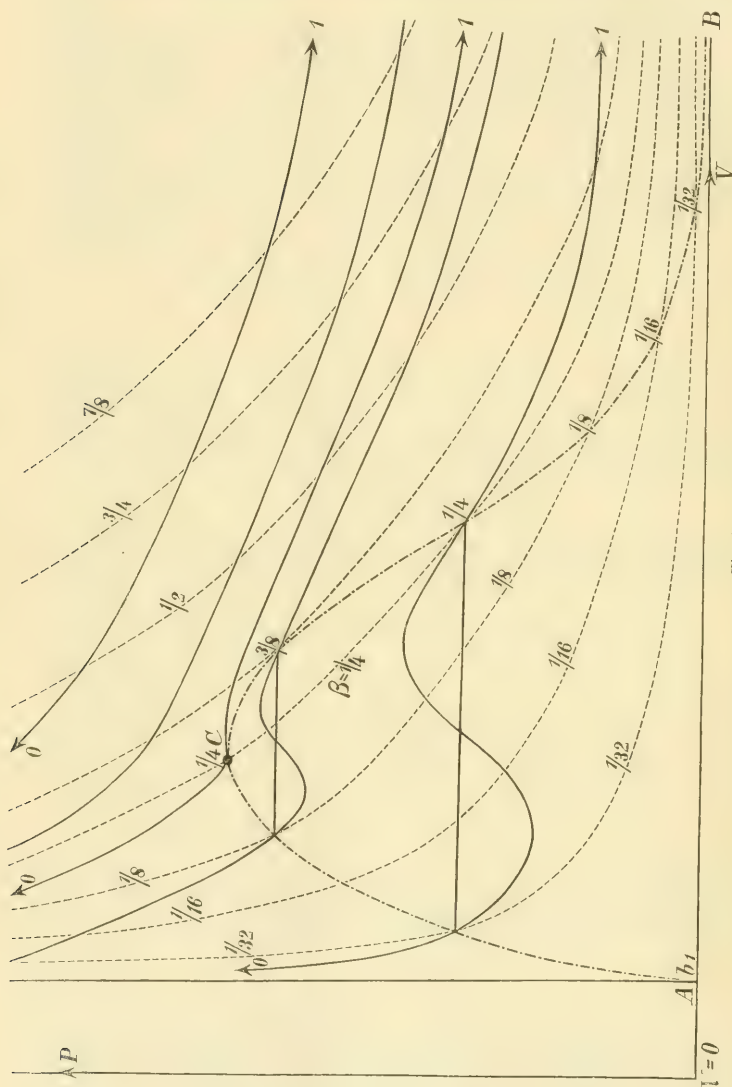


Fig. 5.

$\Delta b$  positif,  $q > RfT_c$  (acide acétique).

lorsque  $\Delta b$  est négatif, comme chez l'eau,  $\lambda$  peut seulement de-

venir négatif, quand  $\frac{-Ab}{v}$  serait  $> 1$  (comme  $\frac{RT}{a/v}$  tend à 0). Or, cela est fort improbable, car chez l'eau, où  $-Ab$  possède une valeur exceptionnellement haute,  $\frac{-Ab}{v}$  ne s'élève qu'à  $\frac{8,44}{18} = 0,47$ .

On peut donc dire, que dans tous les cas le degré de dissociation  $\beta$  sera plus grand dans la vapeur que dans le liquide, quand la température est la même.

L'équation (5) nous permet de déterminer le point de la courbe de saturation, où la valeur maximale de  $\beta$  se présentera dans le cas  $q > RT_c$  (acide acétique, paralaldéhyde). Car de

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{c}{R} T^\gamma e^{-\frac{q_0}{RT}} \frac{v-b}{1+\beta} e^{-\frac{1+\beta}{v-b} Ab}$$

il s'ensuit:

$$\frac{2}{\beta(1-\beta^2)} \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s = \frac{\gamma}{T} + \frac{q_0}{RT^2} - \frac{1}{1+\beta} \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s + \frac{1}{v-b} \left[ \left( \frac{dv}{dT} \right)_s - Ab \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s \right] - Ab \left[ \frac{1}{v-b} \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s - \frac{1+\beta}{(v-b)^2} \left( \frac{dv}{dT} \right)_s - Ab \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s \right],$$

par conséquent:

$$\left[ \frac{2}{\beta(1-\beta^2)} + \frac{1}{1+\beta} \left( 1 + \frac{(1+\beta)Ab}{v-b} \right)^2 \right] \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s = \frac{q_0 + \gamma RT}{RT^2} + \frac{1}{v-b} \left( 1 + \frac{(1+\beta)Ab}{v-b} \right) \left( \frac{dv}{dT} \right)_s.$$

La grandeur  $\left( \frac{d\beta}{dT} \right)_s$  sera donc = 0, quand

$$-\frac{T}{v-b} \left( 1 + \frac{(1+\beta)Ab}{v-b} \right) \left( \frac{dv}{dT} \right)_s = \frac{q'}{RT}, \dots (13)$$

où  $q'$  représente la chaleur de dissociation *interne* =  $q_0 + \gamma RT$ , c.-à-d. sans le travail externe et interne ( $p + a/v^2$ )  $Av$ .

Dans les figures suivantes, purement *schématiques*, j'ai représenté graphiquement l'allure des „courbes de même dissociation”.

Dans le cas de l'*acide acétique* (Fig. 5) ces courbes intersectent donc *deux* fois la courbe de saturation; ou bien *une* fois, savoir la courbe qui *touche* la courbe de saturation dans le point *M*, où la dissociation est maximale; ou bien elles n'auront point du tout un point d'intersection avec la courbe de saturation. Dans les points divers de cette courbe dernière elles auront néanmoins une allure plus raide que celle des isothermes dans ces mêmes points.

Mais dans le cas de l'*eau* (Fig. 6) *toutes* les courbes de même dissociation n'intersectent qu'une *seule* fois la courbe de saturation. Elles auront sur la branche-vapeur une allure beaucoup plus

verticale que dans le cas précédent. Sur la branche-liquide de

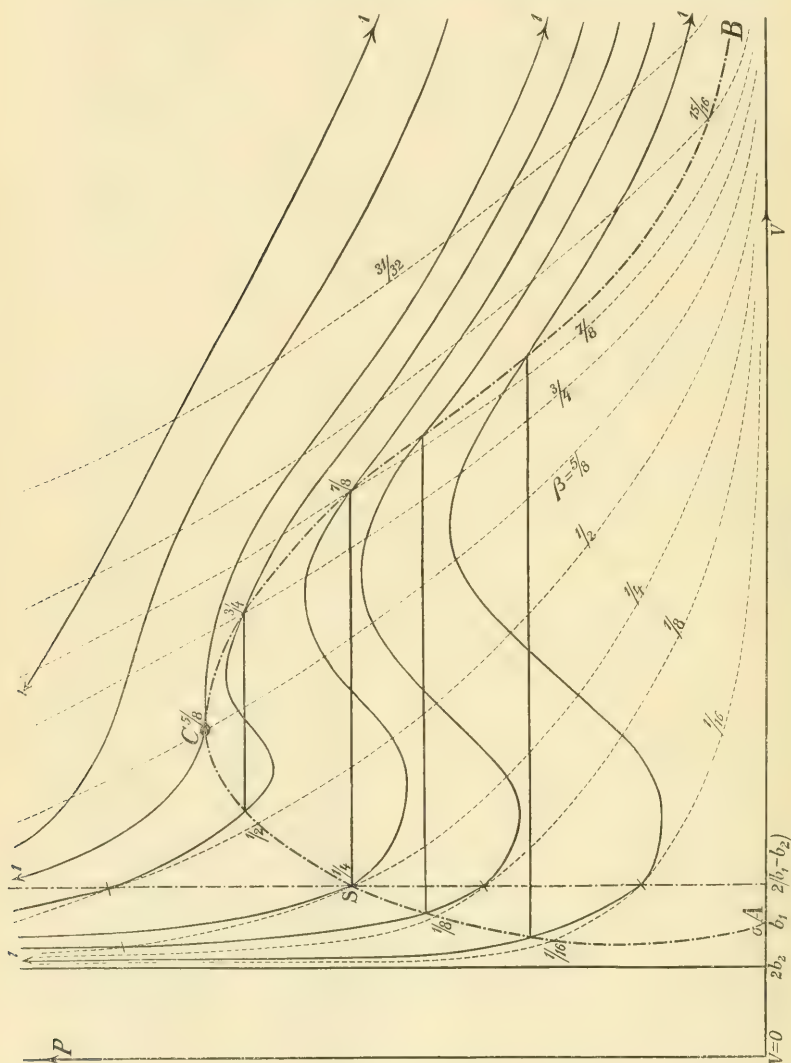


Fig. 6.

$Ab$  négatif,  $q < RfT_c$  (eau).

la courbe de saturation elles auront également une allure plus raide que celle des isothermes, lorsque  $Ab$  est positif. Mais quand

cette grandeur est *négative*, comme chez l'eau, il y aura nécessairement un volume  $v = 2(b_1 - b_2)$  où la dissociation est *minimale*, lorsque la pression s'élève sur un même isotherme (voir Fig. 1). Les courbes de même dissociation doivent donc *toucher* les isothermes dans les points de la droite  $v = 2(b_1 - b_2)$ . Dans tous les points de la branche-liquide, qui sont *au dessus* du point d'intersection  $S$  de cette droite avec la courbe de saturation, les courbes de même dissociation auront donc une allure *plus* raide que celle des isothermes; dans tous les points, qui sont *au dessous* de ce point  $S$ , elles auront une allure *moins* raide.

Il faut remarquer encore que dans le cas de l'eau (Fig. 6), où  $\Delta b$  est *négatif*, la branche liquide de la courbe de saturation aura une *tangente verticale* dans quelque point  $M'$  dans le voisinage de l'isotherme de  $4^\circ\text{C}$ ., où le volume liquide est minimale. Le point  $A$  de cette courbe, où  $T = 0$ ,  $\beta = 0$  correspondra au volume  $v = b = b_1$ . Mais comme sur les isothermes les valeurs de  $\beta$  tendront à la valeur 1, lorsque les pressions deviennent de plus en plus hautes, le volume-limite sera alors  $v = b = 2b_2$ , qui est *plus petit* que  $v = b_1$ . [La ligne verticale  $v = 2(b_1 - b_2)$  sera toujours à *droite* de  $v = b_1$ , parce que  $2(b_1 - b_2) = b_1 - (-b_1 + 2b_2) = b_1 - \Delta b$  sera  $> b_1$ ,  $\Delta b$  étant *négatif* chez l'eau]

Dans le cas de l'acide acétique (Fig. 5), où nous avons supposé  $\Delta b$  *positif*, les valeurs de  $\beta$  tendront maintenant sur les isothermes à 0, quand les pressions s'approchent à  $\infty$ , de sorte que le volume-limite sera  $= b_1$  pour ces pressions, comme dans le point  $A$ . Ici  $b_1$  sera *plus petit* que  $2b_2$ .

Il va de soi, que le fait que  $\Delta b$  est positif ou négatif n'a aucun rapport avec le fait que  $q$  est  $>$  ou bien  $<$   $RfT_c$ . Mais pour épargner deux figures, nous avons combiné  $\Delta b$  positif avec  $q > RfT_c$  (Fig. 5) et  $\Delta b$  négatif avec  $q < RfT_c$  (Fig. 6). En effet, chez l'eau on trouve combiné ces deux cas derniers.

Lorsque  $\Delta b$  est négatif, les isothermes présentent encore des particularités fort remarquables dans le voisinage de  $v = b$ , que nous n'avons pas désigné dans la Fig. 6, mais sur lesquelles nous reviendrons dans une publication prochaine.

## § 5. Les grandeurs critiques.

Nous calculerons d'abord, comme dans la théorie ordinaire, la valeur de  $\frac{dp}{dv}$  sur un isotherme quelconque. Ensuite la valeur de

$\frac{d^2p}{dv^2}$ , après quoi les relations  $\frac{dp}{dv} = 0$  et  $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$  donneront les valeurs de  $v$ ,  $T$  et  $p$  dans le point critique.

Or, il s'ensuit de l'équation d'état, savoir

$$p = \frac{(1 + \beta) RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

pour  $\frac{dp}{dv}$  la valeur suivante :

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{(1 + \beta) RT}{(v - b)^2} \left( 1 - Ab \frac{\partial \beta}{\partial v} \right) + \frac{RT}{v - b} \frac{\partial \beta}{\partial v} + \frac{2a}{v^3},$$

ou bien

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{(1 + \beta) RT}{(v - b)^2} \left[ 1 - \left( Ab + \frac{v - b}{1 + \beta} \right) \frac{\partial \beta}{\partial v} \right] + \frac{2a}{v^3},$$

c.-à-d.

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{(1 + \beta) RT}{(v - b)^2} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{(1 + \beta) Ab}{v - b} \right) \frac{v - b}{1 + \beta} \frac{\partial \beta}{\partial v} \right]. \quad (a)$$

Il faut donc connaître la valeur de  $\frac{\partial \beta}{\partial v}$ . La relation (5), viz.

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{K}{RT} \frac{v - b}{1 + \beta} e^{-\frac{(1 + \beta) Ab}{v - b}},$$

différentiée logarithmiquement, donne :

$$\left( \frac{2}{\beta} + \frac{2\beta}{1 - \beta^2} \right) \frac{\partial \beta}{\partial v} - \frac{1}{v - b} \left( 1 - Ab \frac{\partial \beta}{\partial v} \right) - \frac{1}{1 + \beta} \frac{\partial \beta}{\partial v} - Ab \left[ -\frac{1 + \beta}{(v - b)^2} \left( 1 - Ab \frac{\partial \beta}{\partial v} \right) + \frac{1}{v - b} \frac{\partial \beta}{\partial v} \right],$$

ou bien

$$\frac{2}{\beta(1 - \beta^2)} \frac{\partial \beta}{\partial v} = -\frac{1}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{(1 + \beta) Ab}{v - b} \right) \frac{\partial \beta}{\partial v} - \frac{Ab}{v - b} \left( 1 + \frac{(1 + \beta) Ab}{v - b} \right) \frac{\partial \beta}{\partial v} + \frac{1}{v - b} \left( 1 + \frac{(1 + \beta) Ab}{v - b} \right).$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{\partial \beta}{\partial v} \left[ \frac{2}{\beta(1 - \beta^2)} + \frac{1}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{(1 + \beta) Ab}{v - b} \right) \right] = \frac{1}{v - b} \left( 1 + \frac{(1 + \beta) Ab}{v - b} \right),$$

et nous trouverons, en posant

$$\frac{(1 + \beta) Ab}{v - b} = \varphi : \dots \dots \dots (a)$$

$$\frac{v-b}{1+\beta} \frac{\partial \beta}{\partial v} = \frac{1+\varphi}{\frac{2}{\beta(1-\beta)} + (1+\varphi)^2} = \frac{{}^{1/2}\beta(1-\beta)(1+\varphi)}{1+{}^{1/2}\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2} \dots (b)$$

En combinant maintenant les deux équations (a) et (b), on trouve finalement :

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{(1+\beta)RT}{(v-b)^2} \left[ 1 - \frac{{}^{1/2}\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2}{1+{}^{1/2}\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2} \right],$$

ou bien

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{(1+\beta)RT}{(v-b)^2} \frac{1}{1+{}^{1/2}\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2} \dots (14)$$

Cette expression ne se distingue donc de l'expression ordinaire ( $\beta=0$  ou  $=1$ ) que par le facteur  $1+{}^{1/2}\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2$ , qui se réduit à  $1+{}^{1/2}\beta(1-\beta)$ , lorsque  $Ab=0$ , donc  $\varphi=0$ .

Maintenant il faut déduire la valeur de  $\frac{d^2p}{dv^2}$ . Mais comme ( $f$  est un facteur quelconque)

$$\frac{d}{dv} \left( f \frac{dp}{dv} \right) = f \frac{d^2p}{dv^2} + \frac{dp}{dv} \frac{df}{dv},$$

et parce que  $\frac{dp}{dv}$  doit être  $=0$ , on aura aussi :

$$\frac{d}{dv} \left( f \frac{dp}{dv} \right) = f \frac{d^2p}{dv^2},$$

de sorte que  $\frac{d^2p}{dv^2}=0$  sera identique à  $\frac{d}{dv} f \left( \frac{dp}{dv} \right)$ . Nous prendrons pour  $f$  le dénominateur  $1+{}^{1/2}\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2$ , et nous aurons à différentier par rapport à  $v$  :

$$\frac{2a}{v^3} \left[ 1+{}^{1/2}\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2 \right] - \frac{(1+\beta)RT}{(v-b)^2}.$$

Cela donne :

$$\begin{aligned} & \frac{2a}{v^3} \left[ {}^{1/2}\beta(1-2\beta) \frac{\partial \beta}{\partial v} (1+\varphi)^2 + \beta(1-\beta)(1+\varphi) Ab \left[ \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \left[ -\frac{1+\beta}{(v-b)^2} \left( 1 - Ab \frac{\partial \beta}{\partial v} \right) + \frac{1}{v-b} \frac{\partial \beta}{\partial v} \right] \right] \right] \\ & - \frac{6a}{v^4} \left[ 1+{}^{1/2}\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2 \right] + \frac{2(1+\beta)RT}{(v-b)^3} \left( 1 - Ab \frac{\partial \beta}{\partial v} \right) - \\ & \quad - \frac{RT}{(v-b)^2} \frac{\partial \beta}{\partial v}, \end{aligned}$$

ou bien, en substituant pour  $\frac{\partial \beta}{\partial v}$  sa valeur de (b):

$$\frac{6a}{v^4} \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)^2 - \frac{v}{3} \left[ \frac{1}{2} (1 - 2\beta) (1 + \varphi)^2 \frac{1 + \beta}{v - b} - \frac{1}{N} \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi) \right] - \beta (1 - \beta) (1 + \varphi) \mathcal{A} b \frac{1 + \beta}{(v - b)^2} \left[ 1 - \frac{v - b}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{(1 + \beta) \mathcal{A} b}{v - b} \right) \frac{\partial \beta}{\partial v} \right] \right] + \frac{2(1 + \beta) RT}{(v - b)^3} \left[ 1 - \frac{v - b}{2(1 + \beta)} \left( 1 + \frac{2(1 + \beta) \mathcal{A} b}{v - b} \right) \frac{\partial \beta}{\partial v} \right],$$

c.-à-d.

$$-\frac{6a}{v^4} \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)^2 - \frac{v}{3} \frac{1 + \beta}{v - b} \frac{1}{N} \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi) \left[ \frac{1}{2} (1 - 2\beta) (1 + \varphi)^2 - \frac{2 \mathcal{A} b}{v - b} \right] \right] + \frac{2(1 + \beta) RT}{(v - b)^3} \frac{1 + \frac{1}{4} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)}{N},$$

parce que  $1 - \frac{v - b}{1 + \beta} (1 + \varphi) \frac{\partial \beta}{\partial v} = 1 + \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)^2 - \frac{1}{N}$ ,  
 et  $1 - \frac{v - b}{1 + \beta} (1 + 2\varphi) \frac{\partial \beta}{\partial v} = 1 + \frac{1}{4} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi) \frac{1}{N}$ , étant  
 $1 + \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)^2 - \frac{1}{4} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi) (1 + 2\varphi) = 1 + \frac{1}{4} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)$ .

Comme l'expression, que nous venons de trouver, doit être = 0, nous aurons, en multipliant par N:

$$-\frac{6a}{v^4} \left[ N^2 - \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) \frac{(1 + \beta)(1 + \varphi)}{3} \frac{v}{v - b} \left[ \frac{1}{2} (1 - 2\beta) (1 + \varphi)^2 - \frac{2 \mathcal{A} b}{v - b} \right] \right] + \frac{2(1 + \beta) RT}{(v - b)^3} \left[ 1 + \frac{1}{4} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi) \right] = 0.$$

Or, il s'ensuit de  $\frac{dp}{dv} = 0$ , d'après (14):

$$\frac{(1 + \beta) RT}{(v - b)^2} = N \cdot \frac{2a}{v^3},$$

de sorte que nous aurons:

$$\frac{6a}{v^4} \left[ N^2 - \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) \frac{(1 + \beta)(1 + \varphi)}{3} \frac{v}{v - b} \left[ \frac{1}{2} (1 - 2\beta) (1 + \varphi)^2 - \frac{2 \mathcal{A} b}{v - b} \right] \right] = \frac{2a}{v^3} \cdot \frac{2}{v - b} N \left[ 1 + \frac{1}{4} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi) \right],$$

ou bien

$$\frac{2v}{v - b} (1 + \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)^2) (1 + \frac{1}{4} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)) = 3[N^2 - \text{etc.}],$$

done

$$\frac{v}{v-b} \left[ \left( 1 + \frac{1}{2} \beta (1-\beta) (1+\varphi)^2 \right) \left( 2 + \frac{1}{2} \beta (1-\beta) (1+\varphi) \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \beta (1-\beta) (1+\beta) (1+\varphi) \left[ \frac{1}{2} (1-2\beta) (1+\varphi)^2 - \frac{2Ab}{v-b} \right] \right] = \\ = 3 \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta (1-\beta) (1+\varphi)^2 \right]^2.$$

Cela se réduit, comme  $\frac{Ab}{v-b} = \frac{\varphi}{1+\beta}$ , et  $-\beta(1-\beta)\varphi(1+\varphi) =$   
 $= \beta(1-\beta)(1+\varphi) - \beta(1-\beta)(1+\varphi)^2$ , à

$$\frac{v}{v-b} \left[ 2 + \frac{3}{2} \beta (1-\beta) (1+\varphi) + \frac{1}{4} \beta^2 (1-\beta)^2 (1+\varphi)^3 + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \beta (1-\beta) (1+\beta) (1-2\beta) (1+\varphi)^3 \right] = 3 \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta (1-\beta) (1+\varphi)^2 \right]^2,$$

c.-à-d.

$$\frac{v_c}{v_c - b_c} = \frac{3}{2} \frac{[1 + \frac{1}{2} \beta (1-\beta) (1+\varphi)^2]^2}{1 + \frac{3}{4} \beta (1-\beta) (1+\varphi) + \frac{1}{8} \beta (1-\beta) (1-3\beta^2) (1+\varphi)^3}.$$

En posant maintenant, pour abrévier l'écriture:

$$\left. \begin{aligned} 1 + \frac{1}{2} \beta (1-\beta) (1+\varphi)^2 &= m \\ 1 + \frac{3}{4} \beta (1-\beta) (1+\varphi) + \frac{1}{8} \beta (1-\beta) (1-3\beta^2) (1+\varphi)^3 &= n \end{aligned} \right\}, \quad (\beta)$$

on obtient:

$$\frac{v_c}{v_c - b_c} = \frac{3}{2} \frac{m^2}{n} \quad ; \quad \frac{v_c}{b_c} = 3 \frac{m^2}{3m^2 - 2n} = 3f \dots \quad (15)$$

Lorsque  $\beta_c = 0$  ou 1,  $v_c$  sera  $= 3b_c$  comme autrefois.

Dans le cas  $Ab = 0$ , c.-à-d. quand la transformation d'une molécule double en deux molécules simples ne sera pas accompagnée d'un changement du volume moléculaire, notre équation (15) se réduit avec  $\varphi = 0$  à

$$\frac{v_c}{v_c - b_c} = \frac{3}{2} \frac{(1 - \frac{1}{2} \beta)^2}{1 - \frac{9}{8} \beta + \frac{3}{8} \beta^2} \quad ; \quad \frac{v_c}{b_c} = 3 \frac{(1 - \frac{1}{2} \beta)^2}{1 - \frac{3}{4} \beta}, \quad (15^a)$$

parce qu'alors  $3m^2 - 2n = (1 + \beta)^2 (1 - \frac{3}{4} \beta)$ , étant

$$m = (1 + \beta) (1 - \frac{1}{2} \beta) \quad ; \quad n = (1 + \beta)^2 (1 - \frac{9}{8} \beta + \frac{3}{8} \beta^2).$$

Pour comparer les relations (15) avec les données expérimentales, nous écrivons:

$$v_c = 3b_c \times f,$$

où  $f$  sera donc  $= \frac{m^2}{3m^2 - 2n}$ , et  $b_c = b_1 + \beta_c Ab = b_1 + \beta_c (-b_1 + 2b_2)$ .

La valeur de  $b_\infty$ , c.-à-d. la valeur de  $b$  lorsque le volume est très grand, sera évidemment  $= 2b_2$ , puisque  $\beta$  sera = 1 pour  $v = \infty$ .

Nous aurons donc :

$$\frac{v_c}{b_s} = \frac{v_c}{2b_2} = 3f \left[ \frac{b_1}{2b_2} + \beta \left( 1 - \frac{b_1}{2b_2} \right) \right].$$

Cela devient avec

$$\frac{b_1}{2b_2} = x : \dots \dots \dots (\gamma)$$

$$\frac{v_c}{b_s} = 3f(x + \beta(1-x)),$$

tandis que la grandeur  $\varphi$  deviendra en vertu de (a) :

$$\varphi = \frac{(1+\beta)Ab}{v-b} = \frac{(1+\beta)(-b_1 + 2b_2)}{v_c - (b_1 + \beta(-b_1 + 2b_2))} = \frac{(1+\beta)(1-x)}{v_c/b_s - (x + \beta(1-x))}.$$

Or, pour  $\frac{v_c}{b_s}$  on a trouvé presque toujours une valeur dans le voisinage de 2, de sorte que nous aurons :

$$f(x + \beta(1-x)) = {}^2/3 \quad ; \quad \varphi = \frac{(1+\beta)(1-x)}{2 - (x + \beta(1-x))}, \dots \dots (c)$$

où  $f = \frac{m^2}{3m^2 - 2n}$  sera d'après ( $\beta$ ) une fonction de  $\beta$  et  $\varphi$ , c.-à-d de  $\beta$  et  $x$ . Pour obtenir par conséquent la valeur  ${}^2/3$  pour  $f(x + \beta(1-x))$ , on peut attribuer à  $\beta$  et  $x$  des valeurs différentes. Si l'on suppose  $x=1$  ( $Ab=0$ ), on trouverait :

$$f = {}^2/3.$$

Mais avec  $Ab=0$  ( $q=0$ ), la valeur de  $f$  serait d'après (15") :

$$f = \frac{(1 - \frac{1}{2}\beta)^2}{1 - \frac{3}{4}\beta}.$$

Comme nous avons vu déjà,  $f$  sera = 1 pour  $\beta=0$  et  $\beta=1$ . Pour  $\beta = {}^2/3$ ,  $f$  atteint sa valeur minimale  ${}^8/9$ . Nous voyons donc, qu'avec  $Ab=0$ , la valeur de  $f$  ne peut jamais devenir  ${}^2/3$ , et nous pourrions énoncer le thèse suivant :

*Pour expliquer le fait, que dans le point critique  $v_c = 2b_s$ , il faudrait admettre que  $Ab$  soit différent de zéro.*

Nous verrons bientôt que  $\beta$  aurait la valeur  $1/5$  dans le point critique, de sorte que, même à la température critique, la dissociation des molécules doubles ne serait avancé que très peu. Avec cette valeur de  $\beta$  on peut calculer des équations (c) :

$$(\beta = 0,20) \quad ; \quad x = 0,70 \quad ; \quad \varphi = 0,29.$$

Pour  $Ab$  nous trouverions par suite une valeur *positive*. Le volume  $b_1$  des molécules doubles serait  $= 0,7$  du volume  $2b_2$  des molécules simples.

Avec les valeurs  $\beta = 0,20$ ,  $\varphi = 0,29$  la valeur de  $f$  devient en effet d'après  $(\beta)$ ,  $m$  étant  $= 1 + 0,08 \times (1,29)^2 = 1,133$  et  $n = 1 + 0,12 \times 1,29 + 0,02 \times (1,29)^3 = 1,193$ :

$$f = 0,876 = \frac{7}{8},$$

avec laquelle nous calculons pour  $f(x + \beta(1 - x))$  avec  $x = 0,70$  la valeur  $0,666 = \frac{2}{3}$ , de sorte que la première relation (c) se trouve vérifiée.

Mais il se pourra très bien, que la valeur de  $2(b_2)_c$  dans le point critique est différente de celle de  $b_c = 2(b_2)_c$  à des températures plus basses et pour des volumes plus grands, de sorte que  $\frac{v_c}{b_c} = \frac{v_c}{2(b_2)_c}$  ne serait pas  $= \frac{v_c}{2(b_2)_c}$ , mais  $= \frac{v_c}{2\Theta(b_2)_c}$ , où  $\Theta < 1$  lorsqu'on admet  $(b_2)_c > (b_2)_c$ , et  $\Theta > 1$  quand on suppose au contraire  $(b_2)_c < (b_2)_c$ . Dans les équations (c) la valeur  $\frac{2}{3}$  devrait être remplacée alors par  $\frac{2}{3}\Theta$ , et la valeur 2 dans le dénominateur de l'expression pour  $\varphi$  par  $2\Theta$ , de sorte que nous aurions trouvé avec  $\beta = \frac{1}{5}$  pour  $x$  et  $\varphi$  des valeurs différentes de celles que nous venons de déduire.

La valeur de  $RT_c$  peut être calculée de  $\frac{dp}{dv} = 0$ , ce qui donne (voir (14)):

$$\frac{(1 + \beta) RT_c}{(v_c - b_c)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \times m,$$

c.-à-d.

$$RT_c = \frac{2a}{v_c} \left( \frac{v_c - b_c}{v_c} \right)^2 \frac{m}{1 + \beta},$$

ou bien, en vertu de (15):

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b_c} \frac{1}{1 + \beta} \frac{n^2(3m^2 - 2n)}{m^5} \dots \dots \dots (16)$$

Avec  $Ab = 0$  ( $\varphi = 0$ ) on aura:

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b_c} \frac{(1 - \frac{9}{8}\beta + \frac{3}{8}\beta^2)^2 (1 - \frac{3}{4}\beta)}{(1 - \frac{1}{2}\beta)^5} \dots \dots (16a)$$

Pour  $\beta = 0$  (16) et (16a) deviennent  $RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b_c}$ . Et pour  $\beta = 1$  on trouve  $RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b_c} \times \frac{1}{2}$ . Mais comme  $a = 4a_2$ , et  $b_c = 2b_2$  pour  $\beta = 1$ , nous aurons encore  $RT_c = \frac{8}{27} \frac{a_2}{b_2}$ .

Maintenant nous évaluerons la valeur de  $p_c$ . L'équation d'état donne :

$$p_c = \frac{2a}{v_c^2} \times m \times (v_c - b_c) - \frac{a}{v_c^2},$$

donc

$$p_c = \frac{a}{v_c^2} \left[ 2 \frac{v_c - b_c}{v_c} m - 1 \right].$$

Après substitution des valeurs de  $v_c$  et de  $\frac{v_c - b_c}{v_c}$  déjà trouvées, on obtient :

$$p_c = \frac{a}{v_c^2} \left[ \frac{4}{3} \frac{n}{m} - 1 \right],$$

c.-à-d.

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b_c^2} \frac{(3m^2 - 2n)^2 (4n - 3m)}{m^5} \dots \dots \dots (17)$$

Pour  $Ab = 0$  cela devient, puisque

$$4n - 3m = (1 + \beta) (1 + \beta - 3\beta^2 + \frac{3}{2}\beta^3) :$$

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b_c^2} \frac{(1 + \beta - 3\beta^2 + \frac{3}{2}\beta^3) (1 - \frac{3}{4}\beta)^2}{(1 - \frac{1}{2}\beta)^5} \dots \dots (17a)$$

Avec  $\beta = 0$  on trouve de (17) et (17a)  $p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b_c^2}$ , et avec  $\beta = 1$

ces équations deviennent également  $p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b_c^2} = \frac{1}{27} \frac{a_2}{b_2^2}$ .

Une grandeur importante est certainement le „coefficient critique”

$$\left( \frac{pv}{RT} \right)_c = \mu.$$

Avec les relations, trouvées plus haut, on déduit facilement :

$$\mu = \frac{3}{8} (1 + \beta) \frac{m^2 (4n - 3m)}{n^2} = \frac{3}{8} (1 + \beta) F \dots \dots (18)$$

Cela devient avec  $Ab = 0$  :

$$\mu = \frac{3}{8} \frac{(1 + \beta - 3\beta^2 + \frac{3}{2}\beta^3) (1 - \frac{1}{2}\beta)^2}{(1 - \frac{3}{8}\beta + \frac{3}{8}\beta^2)^2} \dots \dots (18a)$$

Lorsque  $\beta = 0$ , on trouve  $\mu = \frac{3}{8}$  comme autrefois. Mais pour  $\beta = 1$  nous trouvons  $\mu = \frac{3}{8} \times 2$ . Cependant  $v_c = 3b_c = 6b_2$  se rapporte alors à une quantité moléculaire double. Ayant regard à cette circonstance, on obtient encore  $\mu' = \frac{3}{8}$ .

Quand nous rapportons  $v_c$  à une quantité moléculaire *simple*, comme on le fait toujours, ne se souciant point d'une association possible, on aurait trouvé :

$$\mu' = \frac{3}{8} \frac{1 + \beta}{2} \frac{m^2 (4n - 3m)}{n^2} = \frac{3}{8} \cdot \frac{1}{2} (1 + \beta) F, \dots \quad (18)$$

ou bien ( $Ab = 0$ )

$$\mu' = \frac{3}{8} \frac{(1 + \beta - 3\beta^2 + \frac{3}{2}\beta^3)(1 - \frac{1}{2}\beta)^2}{2(1 - \frac{9}{8}\beta^2 + \frac{3}{8}\beta^3)^2}, \dots \quad (18a)$$

et on aurait obtenu  $\mu' = \frac{3}{8}$  pour  $\beta = 1$  (molécules *simples*) et  $\mu' = \frac{3}{16}$  pour  $\beta = 0$  (molécules *doubles*).

Or, le fait qu'on a trouvé toujours pour  $\mu$  la valeur 0,28 au lieu de 0,375 serait une indication certaine, que toutes les substances soient associées partiellement, même dans le point critique.

Les valeurs  $\beta = \frac{1}{5}$ ,  $\varphi = 0,29$ ,  $m = 1,133$ ,  $n = 1,193$  (voir plus haut) donnent pour le facteur  $F$  la valeur

$$F = \frac{m^2 (4n - 3m)}{n^2} = 1,238,$$

de sorte que nous trouvons pour  $\mu'$  :

$$\mu' = \frac{3}{8} \times 0,60 \times 1,238 = \frac{3}{8} \times 0,743 = 0,279,$$

savoir la valeur expérimentale.

*Remarque.* La valeur  $\beta = \frac{1}{5}$  fut calculée de l'équation (18), combinée avec (c). Comme nous avons vu plus haut, les valeurs correspondantes de  $x$  et  $\varphi$  seront resp. = 0,70 et 0,29, tandis que  $f = \frac{7}{8}$  et  $F = 1,24$ <sup>1)</sup>.

En résumant, nous pouvons dire, que les différences entre les données critiques expérimentales et les données théoriques disparaîtront, lorsqu'on admet une *association* des molécules des corps. Cette association devrait être encore très avancée dans le point

<sup>1)</sup> Pour obtenir une idée de l'influence des valeurs de  $\beta$  et  $\varphi$  sur celles des facteurs  $f$  et  $F' = \frac{1}{2} (1 + \beta) F$ , nous donnerons le petit tableau que voici.

	$\beta = 0$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$
$\varphi = 0$	$f = 1, F' = 0,5$	$f = 0,969, F' = 0,634$	$f = 0,942, F' = 0,755$
$\frac{1}{4}$	$f = 1, F' = 0,5$	$f = 0,923, F' = 0,654$	$f = 0,863, F' = 0,789$

critique ( $\beta = 1/5$ , donc  $1 - \beta = 4/5$ ); elle doit être accompagnée en outre d'une contraction de volume quand les molécules simples s'associent en formant des molécules doubles ( $x = b_1/2b_2 = 0,70$ ). Alors  $v_c$  deviendra  $= 2b_\infty$  au lieu de  $3b$ , et  $\mu'$  ( $v$  se rapporte à une quantité moléculaire simple)  $= 0,28$  au lieu de  $0,375$ .

## § 6. La pression de la vapeur saturée.

L'équilibre des deux phases coëxistantes (liquide et vapeur) est donné par la relation

$$(\mu_1)_{liq.} = (\mu_1)_{vap.}, \dots \dots \dots (a)$$

où  $\mu_1$  se rapporte aux molécules *doubles*. En vertu de l'équilibre de dissociation  $-\mu_1 + 2\mu_2 = 0$  on aura alors également  $(\mu_2)_{liq.} = (\mu_2)_{vap.}$

Or, la valeur de  $\mu_1$  sera (voir pag. 235 et 236):

$$\mu_1 = C_1 - \frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + RT \log c_1, \dots \dots \dots (b)$$

où

$$\Omega' = \Sigma n_1 \cdot RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} + \frac{a}{v} - pv, \dots \dots \dots (c)$$

comme nous avons déduit sur le pag. 238. Nous aurons par suite:

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} - RT - \frac{\Sigma n_1 \cdot RT}{v-b} b_1 + \frac{2a_1}{v},$$

parce que  $\left( \frac{\Sigma n_1 \cdot RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} - p \right) \frac{\partial v}{\partial n_1} = 0$  en vertu de l'équation

d'état; et  $a = n_1^2 a_1 + 2n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2$ , donc  $\frac{\partial a}{\partial n_1} = 2n_1 a_1 + 2n_2 a_{12} = (2n_1 + n_2) a_1 = 2a_1$ , puisque  $a_{12} = 1/2 a_1$ ,  $n_1 = 1 - \beta$  et  $n_2 = 2\beta$ .

On peut écrire pour l'expression dernière:

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} - \frac{RT}{v-b} [v + n_2 (b_1 - b_2)] + \frac{2a_1}{v},$$

$v - b + \Sigma n_1 \cdot b_1$  étant  $= v - [(n_1 b_1 + n_2 b_2) - (n_1 + n_2) b_1] = v + n_2 (b_1 - b_2)$ .

Mais comme  $\frac{RT}{v-b} = \frac{p + a/v^2}{\Sigma n_1}$ , nous aurons:

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} - \frac{p + a/v^2}{\Sigma n_1} v + \frac{2a_1}{v} - \frac{RT}{v-b} n_2 (b_1 - b_2),$$

ou bien

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{v-b}{1+\beta} + \frac{a}{v} \frac{1+2\beta}{1+\beta} - \frac{pv}{1+\beta} - 2\beta RT \frac{b_1-b_2}{v-b}, \dots (d)$$

parce que  $a = a_1$  (voir pag. 237) et  $\Sigma n_1 = 1 + \beta$ .

Lorsque  $\beta = 0$ , l'équation (d) se réduit à :

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log (v-b) - pv + \frac{a}{v},$$

c.-à-d. à l'expression (c) pour  $\Omega'$ , ce qui est évident, puisqu'il n'y aura alors qu'une seule sorte de molécules, savoir des molécules doubles.

Avec la valeur de  $\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1}$ , que nous venons de trouver, la relation (a) se réduira maintenant en vertu de (b) à

$$RT \log \left( \frac{v'-b'}{v-b} \frac{1+\beta'}{1+\beta} \right) + a \left( \frac{1}{v'} \frac{1+2\beta'}{1+\beta'} - \frac{1}{v} \frac{1+2\beta}{1+\beta} \right) - p \left( \frac{v'}{1+\beta'} - \frac{v}{1+\beta} \right) - 2RT(b_1-b_2) \left( \frac{\beta'}{v'-b'} - \frac{\beta}{v-b} \right) - RT \log \left( \frac{1-\beta'}{1+\beta'} \frac{1+\beta}{1-\beta} \right) = 0,$$

parce que la fonction de la température  $C_1$ , qui est identique pour les deux phases, disparaîtra du résultat. (La phase-vapeur est indiquée par des caractères accentués). Pour  $c_1$  nous avons écrit  $\frac{1-\beta'}{1+\beta}$ .

On aura donc finalement:

$$\log \frac{p + \frac{a}{v^2}}{p + \frac{a}{v'^2}} = - \frac{a}{RT} \left( \frac{1}{v'} \frac{1+2\beta'}{1+\beta'} - \frac{1}{v} \frac{1+2\beta}{1+\beta} \right) + \frac{p}{RT} \left( \frac{v'}{1+\beta'} - \frac{v}{1+\beta} \right) + 2(b_1-b_2) \left( \frac{\beta'}{v'-b'} - \frac{\beta}{v-b} \right) + \log \left( \frac{1-\beta'}{1+\beta'} \frac{1+\beta}{1-\beta} \right) \dots (19)$$

Nous étudierons cette équation de plus près pour le cas que la température soit suffisamment éloignée de la température critique, de sorte que nous pourrions négliger le volume  $v$  du liquide auprès du volume  $v'$  de la vapeur,  $\frac{1}{v'}$  auprès de  $\frac{1}{v}$ , et  $\frac{1}{v'-b'}$  auprès de  $\frac{1}{v-b}$ . Alors (19) devient, puisque  $p + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}$  et  $p + \frac{a}{v'^2} = p$ :

$$\log \frac{a/v^2}{p} = \frac{1+2\beta}{1+\beta} \frac{a/v}{RT} + 1 - 2\beta \frac{b_1-b_2}{v-b} + \log \left( \frac{1-\beta'}{1+\beta'} \frac{1+\beta}{1-\beta} \right),$$

ou bien

$$\log \frac{a/v^2}{p} = \frac{1+2\beta}{1+\beta} \frac{a/v}{RT} + \frac{c-(1+\beta)b_1}{v-b} + \log \left( \frac{1-\beta'}{1+\beta'} \frac{1+\beta}{1-\beta} \right) \dots (19'')$$

Pour  $\beta = 0$ ,  $\beta' = 0$  cela se réduit à

$$\log \frac{a/v^2}{p} = \frac{a/v}{RT} + 1,$$

la relation bienconnue pour la pression des phases coëxistantes en fonction de la température.

Lorsque  $\beta = 1$ ,  $\beta' = 1$ , la formule (19<sup>a</sup>) donnera également :

$$\log \frac{a_2/v_2^2}{p} = \frac{a_2/v_2}{RT} + 1.$$

Car en vertu de (5) on aura :

$$\log \frac{1 - \beta'}{1 - \beta} = \log \frac{p}{a/v^2} - \frac{a/v^2}{RT} \mathcal{A}b,$$

puisque  $p + a/v^2 = p$ ,  $p + a/v^2 = a/v^2$ , et  $\frac{p + a/v^2}{RT} - \frac{p + a/v^2}{RT} =$   
 $= -\frac{a/v^2}{RT}$ . D'ailleurs  $\frac{\beta'^2(1+\beta')}{\beta^2(1+\beta)} = 1$ . La relation (19<sup>a</sup>) devient donc :

$$\log \frac{a/v^2}{p} = \frac{3}{2} \frac{a/v}{RT} + \frac{v - 2b_1}{v - 2b_2} + \log \frac{p}{a/v^2} - \frac{a/v^2}{RT} \mathcal{A}b,$$

$b$  étant  $= 2b_2$ , quand  $\beta = 1$ . Cela se réduit à ( $\mathcal{A}b = -b_1 + 2b_2$ ) :

$$2 \log \frac{a/v^2}{p} = \frac{3}{2} \frac{a/v}{RT} + 2 - \frac{v}{v - 2b_2} + 2 \frac{\mathcal{A}b}{v - 2b_2} - \frac{a/v^2}{RT} \mathcal{A}b,$$

ou bien à

$$2 \log \frac{a/v^2}{p} = \frac{3}{2} \frac{a/v}{RT} + 2 - \frac{1}{2} \frac{a/v}{RT},$$

parce que

$$\frac{v}{v - 2b_2} = \frac{v}{v - b} = v \frac{p + a/v^2}{(1 + \beta) RT} = \frac{1}{2} \frac{a/v}{RT} \text{ et } \frac{2}{v - b} - \frac{a/v^2}{RT} = 0.$$

On trouve donc :

$$\log \frac{a/v^2}{p} = \frac{1}{2} \frac{a/v}{RT} + 1,$$

c.-à-d, parce que  $a = a_1 = 4a_2$ ,  $v = 2v_2$ , où  $v_2$  se rapporte à une quantité moléculaire simple :

$$\log \frac{a_2/v_2^2}{p} = \frac{a_2/v_2}{RT} + 1.$$

Il va de soi que nous aurions pu déduire ce résultat directement, si — au lieu de ( $a$ ) — nous eûmes posé  $(\mu_2)_{liq.} = (\mu_2)_{vap.}$

Lorsque  $T$  s'approche à 0,  $v$  s'approche à  $b$ , et l'on peut écrire :

$$\log \frac{a/b^2}{p} = \frac{a/b}{RT} + 1,$$

dans les cas où  $\beta = 0$  ou 1. Mais alors  $a/b^2 = 27 p_c$ ,  $a/b = {}^{27/8} RT_c$ , et l'on obtient :

$$\log \frac{p_c}{p} = \frac{27}{8} \frac{T_c}{T} + 1 - \log 27,$$

ou bien

$$\log \frac{p_c}{p} = \frac{27}{8} \left( \frac{T_c}{T} - \frac{\log 27 - 1}{{}^{27/8}} \right).$$

Or,  $\log 27 = 3,296$ , donc  ${}^{8/27} (\log 27 - 1) = {}^{8/27} \times 2,296 = 0,68$ , de sorte que nous obtenons :

$$\log \frac{p_c}{p} = \frac{27}{8} \left( \frac{T_c}{T} - 0,68 \right).$$

L'expérience ayant donné approximativement pour les substances, dites *normales* :

$$\log \frac{p_c}{p} = 7 \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right),$$

nous pourrions conclure, que — cherchant la cause des écarts divers dans l'association des molécules — les valeurs de  $\beta$  et  $\beta'$  ne peuvent pas être toutes les deux  $= 0$  ou  $= 1$ , mais que ces grandeurs auront des valeurs intermédiaires et différentes.

Supposons que la valeur de  $\beta$  dans la phase liquide soit dans le voisinage de 0 à des températures basses, et que la valeur de  $\beta'$  dans la phase vapeur soit quelconque et variable avec la température. Alors la relation (19<sup>a</sup>) deviendra :

$$\log \frac{a/v^2}{p} = \frac{a/v}{RT} + 1 + \log \frac{1 - \beta'}{1 + \beta'},$$

donc — en négligeant la variabilité minime de  $v$  (dans la phase liquide) avec  $T$  :

$$-\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = -\frac{a/v}{RT^2} - \frac{2}{1 - \beta'^2} \frac{\partial \beta'}{\partial T}.$$

Mais en vertu de (10<sup>e</sup>) on aura :

$$\frac{\partial \beta'}{\partial T} = \frac{\beta' (1 - \beta'^2)}{2} \frac{q}{RT^2},$$

parce que le terme avec  $\left(\frac{\mathcal{A} v'}{v'}\right)^2$  disparaîtra,  $v'$  étant très grand. Nous aurons donc :

$$\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{a/v + \beta' q}{RT} \cdot (\beta = 0)$$

Or, dans la formule générale

$$\log \frac{p_c}{p} = f \left( \frac{T_c}{T} - \varphi \right) \quad \dots \dots \dots (20)$$

le facteur  $f$  sera donné par

$$f = \frac{T}{T_c} \times \frac{T}{p} \frac{dp}{dT},$$

de sorte que l'on aura :

$$f = \frac{a/v + \beta' q}{RT_c} = \frac{a/b_c \times b_c/v + \beta' q}{RT_c}.$$

Avec  $\frac{a}{b_c} = \lambda \cdot RT_c$  et  $\frac{b_c}{v} = \theta$ , par suite

$$\frac{a}{v} = \lambda \theta RT_c = f' RT_c, \quad \dots \dots \dots (21)$$

on trouve donc :

$$f = f' + \beta' \frac{q}{RT_c} \cdot (\beta = 0) \quad \dots \dots \dots (22)$$

Le facteur  $\lambda$  peut être calculé de la relation (16), c.-à-d.

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b_c} \frac{1}{1 + \beta_c} \frac{n^2 (3m^2 - 2n)}{m^5}.$$

Avec  $\beta_c = 1/5$ ,  $m = 1,133$ ,  $n = 1,493$  (voir § 5) cela devient :

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b_c} \frac{1}{1,2} \times 1,416,$$

par conséquent :

$$\frac{a}{b_c} = \frac{27}{8} \times \frac{1,2}{1,416} RT_c = 27/8 \times 1,075 RT_c = 3,628 RT_c.$$

Pour  $\lambda$  nous trouvons donc la valeur 3,628.

La valeur de  $\theta = \frac{b_c}{v} = \frac{b_1 + \beta_c \mathcal{A} b}{b_1} = 1 + 0,2 \frac{\mathcal{A} b}{b_1}$  sera = 1,086,

puisque  $\frac{\mathcal{A} b}{b_1} = \frac{-b_1 + 2b_2}{b_1} = -1 + \frac{2b_2}{b_1} = -1 + \frac{1}{x} = -1 + \frac{1}{0,70} = -1 + 1,43 = 0,43$ .

Nous obtenons donc pour  $f' = \lambda \theta$  la valeur  $3,628 \times 1,086 = 3,94$ .

Avec  $\beta' = 1$ ,  $q = 3 RT_c$  [ $q$  est alors  $< f RT_c$ , de sorte que  $\beta'$  peut en effet devenir  $= 1$  (voir § 4)] la grandeur  $f$  s'élèverait à 7.

Lorsque les grandeurs  $b_1$  et  $b_2$  sont plus grandes dans le point critique que dans le domaine des températures relativement basses, comme on admet dans la théorie ordinaire ( $b_c$  serait  $= 4m$ , et  $b$  dans l'état liquide  $= 2m$  approximativement,  $m$  étant le volume des molécules), de sorte que le facteur  $\Theta$  obtiendrait une valeur dans le voisinage de 2, la grandeur  $f'$  atteindrait la valeur 7,9.

Et si en outre dans le point critique  $\beta_c$  serait  $= 1$  au lieu de 0,2, la relation (16) donnerait  $\lambda = \frac{a}{b_c} : RT_c = 2 \times \frac{27}{8} = 6\frac{3}{4}$ . Avec  $\Theta = 2$  nous obtiendrions donc pour  $f'$  une valeur dans le voisinage de 14. (comparer aussi p. 253).

Et comme avec  $\beta = 0$  dans la phase liquide et  $\beta' = 1$  dans la vapeur nous trouverons d'après (22) pour  $f$  une valeur  $> f'$ , cette valeur de  $f$  sera relativement très élevée.

La valeur de  $\frac{v-b}{v}$  peut être calculée de la relation

$$\frac{v-b}{v} = \frac{(1+\beta) RT}{a/v} = \frac{1+\beta}{f'} \frac{T}{T_c} \dots \dots \dots (23)$$

Le facteur  $f'$ , qui entre dans les trois relations (21), (22) et (23), sera donné par (voir p. 272)

$$f' = \frac{27}{8} (1 + \beta_c) \frac{m^5}{n^2 (3m^2 - 2n)} \times \Theta, \dots \dots \dots (24)$$

où  $\Theta = \frac{b_c}{v}$ .

*Remarque.*

Lorsque  $\beta_c = 0$ , on aura pour  $RT_{c_1}$  d'après (16) :

$$RT_{c_1} = \frac{8}{27} \frac{a}{b_{c_1}}.$$

Et pour  $\beta_c = 1$  nous aurons :

$$RT_{c_2} = \frac{4}{27} \frac{a}{b_{c_2}},$$

où  $b_{c_2}$  aura en général une valeur différente de  $b_{c_1}$ . Car  $b_{c_1} = b_1$  et  $b_{c_2} = 2b_2$ . Seulement quand  $\mathcal{A}b = -b_1 + 2b_2 = 0$ ,  $b_{c_1}$  sera  $= b_{c_2}$ . Si nous supposons donc  $\mathcal{A}b = 0$ , on aura par suite :

$$T_{c_1} = 2 T_{c_2},$$

c.-à-d. la température critique d'un corps où  $\beta_c = 0$  (dans le point critique l'association est encore complète) sera le *double* de celle d'un corps où  $\beta = 1$  (dans la point critique toutes les molécules sont déjà simples). Et lorsque  $\beta_c$  possède une valeur quelconque, nous pourrons écrire en général :

$$T_c = \frac{2}{1 + \beta_c} \frac{n^2 (3m^2 - 2n)}{m^5} T_{c_2}, \dots \dots \dots (25)$$

où  $T_{c_2}$  se rapporte à  $\beta_c = 1$ .

Nous faisons remarquer que  $RT_{c_2} = \frac{4}{27} \frac{a}{b_{c_2}} = \frac{4}{27} \frac{a_1}{2b_2}$  sera  $= \frac{8}{27} \frac{a_2}{b_2}$ ,

où  $a_2$  et  $b_2$  se rapportent à une quantité moléculaire *simple*. (voir p. 265). Mais pour *comparer* les valeurs de  $T_{c_1}$  et  $T_{c_2}$ , il faut que les grandeurs  $a$  et  $b$  se rapportent dans les deux cas à une même quantité moléculaire, p. e. une quantité double.

## § 7. La grandeur $\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$ dans le point critique.

Il s'ensuit immédiatement de l'équation d'état

$$p = \frac{(1 + \beta) RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

la relation suivante :

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_c = \frac{(1 + \beta) R}{v - b} + RT \left[ \frac{1}{v - b} + \frac{1 + \beta}{(v - b)^2} Ab \right] \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_c,$$

ou bien

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_c = \frac{(1 + \beta) R}{v - b} \left[ 1 + \frac{T}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{(1 + \beta) Ab}{v - b} \right) \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_c \right],$$

donc avec  $\frac{(1 + \beta) Ab}{v - b} = \varphi$  (voir p. 260) :

$$\frac{T}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_c = \frac{p + \frac{a}{v^2}}{p} \left[ 1 + \frac{T}{1 + \beta} (1 + \varphi) \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_c \right]. \dots (26)$$

Or, dans le point critique on aura : <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Comp. Die Thermodynamik in der Chemie (1893), p. 59.

$$\frac{dp}{dT} = \left( \frac{dp}{dT} \right)_r,$$

de sorte que nous pouvons écrire :

$$\left( \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} \right)_c = \frac{(p + a/v^2)_c}{p_c} \left[ 1 + \frac{T}{1 + \beta} (1 + \varphi) \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_c \right]. \quad (26^a)$$

La grandeur  $\left( \frac{d\beta}{dT} \right)_c$  peut être calculée de (5) et (6) dans la forme :

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{c}{R} T^{\gamma} e^{-\frac{q_0}{RT}} \frac{v - b}{1 + \beta} e^{-\frac{1 + \beta}{v - b} Ab}.$$

On obtient, en différentiant logarithmiquement :

$$\frac{2}{\beta(1 - \beta^2)} \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_c = \frac{q_0 + \gamma RT}{RT^2} + \left[ \left[ -\frac{Ab}{v - b} - \frac{1}{1 + \beta} \right] - Ab \left[ \frac{1 + \beta}{(v - b)^2} Ab + \frac{1}{v - b} \right] \right] \left( \frac{d\beta}{dT} \right)_c,$$

done

$$\left( \frac{d\beta}{dT} \right)_c = \frac{q'}{RT^2} : \left[ \frac{2}{\beta(1 - \beta^2)} + \frac{1}{1 + \beta} (1 + \varphi) + \frac{Ab}{v - b} (1 + \varphi) \right],$$

c.-à-d.

$$\left( \frac{d\beta}{dT} \right)_v = \frac{1}{2} \beta (1 - \beta^2) \frac{q'}{RT^2} : [1 + \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)^2],$$

ou bien, avec  $1 + \frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi)^2 = m$  (voir p. 263) :

$$\left( \frac{d\beta}{dT} \right)_v = \frac{\frac{1}{2} \beta (1 - \beta^2)}{m} \frac{q'}{RT^2}, \dots \dots \dots (27)$$

où  $q'$  est la chaleur de dissociation *interne*, c.-à-d.  $q$  sans le terme  $\left( p + \frac{a}{v^2} \right) Av$ , qui se rapporte au travail externe (et interne).

L'équation (26<sup>a</sup>) devient maintenant :

$$\left( \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} \right)_c = \left( \frac{p + a/v^2}{p} \right)_c \left[ 1 + \frac{\frac{1}{2} \beta (1 - \beta) (1 + \varphi) q'}{m RT} \right].$$

Pour  $\left( p + \frac{a}{v^2} \right)_c = \left( \frac{(1 + \beta) RT}{v - b} \right)_c$  on trouve facilement de (15) et (16) :

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right)_c = \frac{4}{27} \frac{a}{b_c^2} \frac{n(3m^2 - 2n)^2}{m^5},$$

tandis que nous avons, en vertu de (17) :

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b_c^2} \frac{(3m^2 - 2n)^2 (4n - 3m)}{m^5}.$$

On aura donc :

$$\left( \rho + \frac{a}{v^2} \right)_c = \frac{4n}{4n-3m},$$

et par suite :

$$\left( \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} \right)_c = 4 \times \frac{n}{4n-3m} \left( 1 + \frac{m-1}{m} \frac{1}{1+\varphi} \frac{q'}{RT_c} \right), \quad (28)$$

en écrivant  $\frac{m-1}{1+\varphi}$  pour  $1/2 \beta (1-\beta) (1+\varphi)$ .

Avec  $m = 1,133$ ,  $n = 1,193$  (comp. p. 265) le facteur  $\frac{n}{4n-3m}$  devient  $= 0,87$ . D'ailleurs  $\frac{m-1}{m} \frac{1}{1+\varphi}$  deviendra avec  $\varphi = 0,29$  (voir p. 264)  $= 0,091$ , de sorte que nous aurons :

$$\frac{T}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_c = 4 \times 0,87 \left( 1 + 0,091 \frac{q'}{RT_c} \right).$$

À  $q' = 10 RT_c$  cela devient  $4 \times 0,87 \times 1,91 = 6,65$ , c'est-à-dire approximativement la valeur expérimentale. Mais pour des valeurs de  $q'$  inférieures ou supérieures à  $10 RT_c$  la valeur de  $f = \frac{T}{T_c} \times \frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$  dans le point critique, c.-à-d. la valeur de  $\left( \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} \right)_c$  serait différente.

Si dans le point critique  $\beta_c$  serait  $= 1$ , donc  $m = 1$ ,  $n = 1$ , la valeur de  $\left( \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} \right)_c$  deviendrait  $= 4$  et ne pourrait jamais devenir  $= 7$ , quelque grande que serait la valeur de  $q'$ .

On en conclut, comme nous avons déjà remarqué plus haut, que les grandeurs  $b_1$  et  $b_2$  sont des fonctions de la température, et que  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_c$  contient encore un terme avec  $\frac{db}{dT}$ , sans compter le terme  $\left( \frac{d\beta}{dT} \right)_v$ .

On voit clairement de tout ce qui précède, que la supposition de l'association partielle des molécules peut expliquer beaucoup de choses, surtout celles qui se rapportent aux données critiques, mais que cette association n'est pas la *seule* circonstance, qui influence les grandeurs critiques et les phénomènes de saturation, mais qu'il faut considérer aussi d'autres circonstances, surtout la variation de  $b_1$  et  $b_2$  avec la température et avec le volume.

# § 8. La grandeur $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ dans l'état liquide.

Il s'ensuit de l'équation d'état

$$\frac{a}{v^2}(v-b) = (1 + \beta) RT,$$

en négligeant  $p$  auprès de  $a/v^2$ :

$$-\frac{2}{v} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p + \frac{1}{v-b} \left[ \left(\frac{dv}{dT}\right)_p - Ab \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p \right] = \frac{1}{T} + \frac{1}{1+\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p,$$

donc

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \left[ \frac{1}{T} + \left( \frac{1}{1+\beta} + \frac{Ab}{v-b} \right) \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p \right] : \left( \frac{1}{v-b} - \frac{2}{v} \right). \quad (29)$$

Cette grandeur peut devenir = 0, lorsque  $Ab$  est *négatif*. Pour la valeur correspondante de  $T$  nous trouverons alors:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{-Ab}{v-b} - \frac{1}{1+\beta} \right) \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p.$$

Chez l'eau on a trouvé expérimentalement pour la température de la *densité maximale*  $T = 273 + 4 = 277$ , tandis que  $\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p = -\frac{0,045}{20} = 0,00225$  (Mémoire cité, p. 4). Nous aurons donc:

$$\frac{-Ab}{v-b} - \frac{1}{1+\beta} = \frac{1}{277} \times 0,00225 = 1,604,$$

de sorte que nous trouverons avec  $\beta = 0,181$  (l. c. p. 4):

$$\frac{-Ab}{v-b} = 1,604 + 0,847 = 2,45.$$

$$\text{Mais } \frac{-Ab}{v-b} = \frac{Ab}{Av} - \frac{Av}{v} \frac{v}{v-b} = \frac{1}{1,37} \times 22,8 \times \frac{-Av}{v} = 16,5 \frac{-Av}{v}$$

(voir p. 242, où  $a/v : RT$  sera = 27,5), par suite:

$$\frac{-Av}{v} = 2,45 : 16,6 = 0,148,$$

au lieu de 0,47 que nous avons trouvé autrefois par une méthode différente. Mais nous verrons bientôt (p. 287) que la valeur 0,47 doit être remplacée par la valeur plus exacte 0,144.

### § 9. Association de mélanges de deux substances anormales.

Pour déduire les expressions pour les grandeurs  $\beta$  et  $\beta'$  (les degrés de dissociation des molécules doubles des deux substances, p. e. de l'eau et de l'alcoöl éthylique), on peut suivre la même méthode que celle du § 1. On aura donc successivement, p. e. pour la dissociation des molécules doubles de l'eau :

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= C_1 - \frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + RT \log c_1 \\ \mu_2 &= C_2 - \frac{\partial \Omega'}{\partial n_2} + RT \log c_2 \end{aligned} \right\},$$

donc

$$(-C_1 + 2C_2) - \left[ -\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + 2 \frac{\partial \Omega'}{\partial n_2} \right] + RT \log \frac{c_2^2}{c_1} = 0.$$

Maintenant les nombres des molécules diverses seront données par  $n_1 = (1-x)(1-\beta)$  ;  $n_2 = (1-x)2\beta$  ;  $n'_1 = x(1-\beta')$  ;  $n'_2 = x \cdot 2\beta'$ , lorsque le mélange consiste de  $1-x$  Gr. mol.  $H_2O$  et  $x$  Gr. mol.  $C_2H_5OH$ . (Les grandeurs accentuées se rapporteront toujours à la seconde substance, c.-à-d. ici à l'alcoöl).

Or, comme par conséquent

$$\left( \frac{\partial \Omega'}{\partial \beta'} \right)_x = \frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial \beta'} + \frac{\partial \Omega'}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial \beta'} = -(1-x) \frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + 2(1-x) \frac{\partial \Omega'}{\partial n_2},$$

nous pouvons écrire :

$$(-C_1 + 2C_2) - \frac{1}{1-x} \left( \frac{\partial \Omega'}{\partial \beta'} \right)_x + RT \log \frac{c_2^2}{c_1} = 0.$$

Avec

$$\Omega' = \sum n_1 \cdot RT \log \frac{v-b}{\sum n_1} + \frac{a}{v} - pr$$

on trouvera comme dans le § 1 ( $a$  ne dépendra pas de  $\beta$ ) :

$$\left( \frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} \right)_x = (1-x) RT \log \frac{v-b}{\sum n_1} - (1-x) RT - \frac{\sum n_1 \cdot RT}{v-b} \frac{\partial b}{\partial \beta},$$

parce que les termes avec  $\frac{\partial v}{\partial \beta}$  disparaîtront de nouveau, tandis que

$$\sum n_1 = (1-x)(1+\beta) + x(1+\beta').$$

La grandeur  $b$  sera représentée maintenant par

$$b = (1-x) [(1-\beta) b_1 + 2\beta b_2] + x [(1-\beta') b'_1 + 2\beta' b'_2],$$

ou bien

$$b = (1-x) (b_1 + \beta \mathcal{A}b) + x (b'_1 + \beta' \mathcal{A}b') = (1-x) b_{12} + x b'_{12},$$

de sorte que nous trouverons pour  $\frac{\partial b}{\partial \beta}$ :

$$\frac{\partial b}{\partial \beta} = (1-x) \mathcal{A}b.$$

Quant à la grandeur  $a$ , on concevra facilement que

$$a = (1-x)^2 a_{12} + 2x(1-x) \sqrt{a_{12} a'_{12}} + x^2 a'_{12} = [(1-x) \sqrt{a_1} + x \sqrt{a'_1}]^2,$$

puisque  $a_{12} = (1-\beta)^2 a_1 + 2(1-\beta) 2\beta a_{12} + 4\beta^2 a_2$  sera constamment  $= a_1$  (voir p. 237) et de même  $a'_{12} = a'_1$ . Pour  $a_{(12)(12')}$  nous avons écrit  $\sqrt{a_{12} a'_{12}}$ .

Nous aurons donc:

$$\frac{1}{1-x} \left( \frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} \right)_x = RT \log \frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}} - RT - \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \mathcal{A}b,$$

et par suite:

$$\begin{aligned} (-C_1 + 2C_2) - RT \log RT + RT \log \left( p + \frac{a}{v^2} \right) + RT + \\ + \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \mathcal{A}b + RT \log \frac{c_2^2}{c_1} = 0. \end{aligned}$$

Cela devient, en posant comme autrefois

$$\frac{(C_1 - 2C_2)}{RT} + \log RT - 1 - \log 4 = \log K,$$

de sorte que la fonction de la température  $K$  sera donné par la formule (6). comme dans le cas simple d'une seule substance:

$$\frac{c_2^2}{4c_1} = \frac{K}{p + \frac{a}{v^2}} e^{-\frac{p + \frac{a}{v^2}}{RT} \mathcal{A}b}.$$

Ici

$$c_1 = \frac{(1-x)(1-\beta)}{\Sigma n_1}; \quad c_2 = \frac{(1-x)2\beta}{\Sigma n_1},$$

où  $\Sigma n_1 = (1-x)(1+\beta) + x(1+\beta')$ , et nous obtiendrons:

$$\frac{c_2^2}{4c_1} = \frac{\beta^2}{1-\beta} \frac{1-x}{(1-x)(1+\beta) + x(1+\beta')},$$

et par conséquent pour la relation  $\beta = f(p, T, x)$ :

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \left[ 1 + \frac{x(1+\beta')}{(1-x)(1+\beta)} \right] \frac{K}{p + a/v^2} e^{-\frac{p+a/v^2}{RT} Ab}, \quad (30a)$$

identique à (5), excepté le facteur entre [], qui disparaîtra quand  $x=0$ .

Pour la seconde substance on aura tout-à-fait la même expression; seulement avec cette différence, que  $x, \beta, K$  et  $Ab$  doivent être remplacés par  $1-x, \beta', K'$  et  $Ab'$ , et vice versa. Cela donnera:

$$\frac{\beta'^2}{1-\beta'^2} = \left[ 1 + \frac{(1-x)(1+\beta)}{x(1+\beta')} \right] \frac{K'}{p + a/v^2} e^{-\frac{p+a/v^2}{RT} Ab'}. \quad (30b)$$

Une grandeur importante sera  $\left( \frac{d\beta}{dx} \right)_0$  et de même  $\left( \frac{d\beta'}{d(1-x)} \right)_1$ . Nous déduirons donc premièrement l'expression générale pour  $\frac{d\beta}{dx}$ .

L'équation (30a) donne immédiatement:

$$\frac{2}{\beta(1-\beta^2)} \frac{d\beta}{dx} = \left[ \right]^{-1} \left( \frac{1+\beta'}{1+\beta} \frac{1}{(1-x)^2} + \frac{x}{1-x} \frac{d}{dx} \frac{1+\beta'}{1+\beta} \right) - \left( \frac{Ab}{RT} + \frac{1}{p + a/v^2} \right) \frac{d}{dx} \frac{a}{v^2}.$$

Pour  $x=0$  cela devient:

$$\frac{2}{\beta_0(1-\beta_0^2)} \left( \frac{d\beta}{dx} \right)_0 = \frac{2}{1+\beta_0} - \frac{1}{RT} \left( Ab + \frac{v_0 - b_0}{1+\beta_0} \right) \frac{d}{dx} \left( \frac{a}{v^2} \right)_0,$$

parce que  $\left[ \right]^{-1} = 1$ ,  $\beta = \beta_0$ ,  $\beta' = 1$  (pour  $x=0$  la seconde substance sera totalement dissociée) et  $\frac{RT}{p + a/v^2} = \frac{v-b}{\Sigma n_1}$ , où  $\Sigma n_1 = 1 + \beta_0$ .

Pour  $\frac{d}{dx} \frac{a}{v^2}$  on trouvera, en supposant  $v=b$ :

$$\frac{d}{dx} \frac{a}{v^2} = \frac{d}{dx} \left( \frac{\sqrt{a}}{b} \right)^2 = 2 \frac{\sqrt{a}}{b} \frac{b \frac{d\sqrt{a}}{dx} - \sqrt{a} \frac{db}{dx}}{b^2},$$

c.-à-d.

$$\frac{d}{dx} \frac{a}{v^2} = \frac{2\sqrt{a}}{b^3} \left[ b(-\sqrt{a}_1 + \sqrt{a}'_1) - \sqrt{a}(-b_{12} + b'_{12} + (1-x)Ab \frac{d\beta}{dx} + xAb' \frac{d\beta'}{dx}) \right].$$

Cela devient pour  $x = 0$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left( \frac{a}{v^2} \right)_0 &= \frac{2 \vee a_1}{(b_{12})_0^3} \left[ (b_{12})_0 (-\vee a_1 + \vee a'_1) - \vee a_1 \left( -(b_{12})_0 + (b'_{12})_0 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \mathcal{A}b \left( \frac{d\beta}{dx} \right)_0 \right) \right] \\ &= \frac{2 \vee a_1}{(b_{12})_0^3} \left[ (b_{12})_0 \vee a'_1 - (b'_{12})_0 \vee a_1 - \vee a_1 \cdot \mathcal{A}b \left( \frac{d\beta}{dx} \right)_0 \right]. \end{aligned}$$

On aura donc:

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\beta}{dx} \right)_0 &\left[ \frac{2}{\beta_0^3 (1 - \beta_0^2)} - 2 \frac{a_1 / (b_{12})_0}{RT} \left( \frac{\mathcal{A}b}{(b_{12})_0} \right)^2 \right] = \\ &= \frac{2}{1 + \beta_0} - \frac{\mathcal{A}b}{RT} \frac{2 \vee a_1}{(b_{12})_0^3} \left[ (b_{12})_0 \vee a'_1 - (b'_{12})_0 \vee a_1 \right], \end{aligned}$$

en supprimant le terme  $\frac{v_0 - b_0}{1 + \beta_0}$  auprès de  $\mathcal{A}b$ .

Pour le terme avec  $\mathcal{A}b$  dans le second membre nous pouvons écrire:

$$\frac{\mathcal{A}b}{RT} \frac{2 \vee a_1}{(b_{12})_0^3} \times \frac{(b_{12})_0}{(b_{12})_1} (b'_{12})_0 \vee a_1 \left[ \frac{\vee a'_1}{(b'_{12})_0} \frac{(b_{12})_1}{\vee a_1} - \frac{(b_{12})_1}{(b_{12})_0} \right],$$

ou bien

$$2 \frac{a_1 / (b_{12})_1}{RT} \frac{(b'_{12})_0}{(b_{12})_0} \frac{(b'_{12})_1}{(b'_{12})_1} \frac{\mathcal{A}b}{(b_{12})_0} \left[ \sqrt{\frac{p'_c}{p_c}} - \frac{(b_{12})_1}{(b_{12})_0} \right],$$

parce que  $p_c$  et  $p'_c$  sont les pressions critiques des deux substances)

$$\frac{\vee a'_1}{(b'_{12})_0} : \frac{\vee a_1}{(b_{12})_1} = \frac{2 \vee a'_2}{2 b'_2} : \frac{2 \vee a_2}{2 b_2} = \lambda \vee p'_c : \lambda \vee p_c = \sqrt{\frac{p'_c}{p_c}},$$

$(b'_{12})_0$  étant  $= (1 - \beta'_0) b'_1 + 2 \beta'_0 b'_2 = 2 b'_2$ , et  $(b_{12})_1 = (1 - \beta_1) b_1 + 2 \beta_1 b_2 = 2 b_2$ , puisque  $\beta'_0 = 1$  et  $\beta_1 = 1$ . (pour  $x = 0$  la seconde substance, et pour  $x = 1$  la première substance sera totalement dissociée). Et comme

$$\frac{a_1 / (b_{12})_1}{RT} = \frac{4 a_2 / 2 b_2}{RT} = 2 \frac{a_2 / b_2}{RT} = 14 \frac{T_c}{T},$$

on trouvera par suite:

$$\left( \frac{d\beta}{dx} \right)_0 = \beta_0^3 (1 - \beta_0^2) \frac{1 - (1 + \beta_0^2) \cdot 14 \frac{T_c}{T} \frac{(b'_{12})_1}{(b_{12})_0} \frac{(b'_{12})_0}{(b'_{12})_1} \left( \sqrt{\frac{p'_c}{p_c}} - \frac{(b_{12})_1}{(b_{12})_0} \right) \delta}{1 - \beta_0^3 (1 - \beta_0^2) \cdot 14 \frac{T_c}{T} \frac{(b_{12})_1}{(b_{12})_0} \delta^2},$$

lorsqu'on écrit  $\delta$  pour  $\frac{Ab}{(b_{12})_0}$ . Or, nous avons à 15° C. (les grandeurs non-accentuées se rapportent à l'eau, les grandeurs accentuées à l'alcoöl éthylique):

$$1 + \beta_0 = 1,206 ; \quad \beta_0 (1 - \beta_0^2) = 0,498 ; \quad \frac{T_c}{T} = \frac{638}{288} = 2,215$$

$$\sqrt{\frac{p'_c}{p_c}} = \sqrt{\frac{62,8}{200,5}} = \sqrt{0,313} = 0,5595 ; \quad \frac{(b'_{12})_1}{(b_{12})_0} = \frac{92,09 : 0,7943}{36,03 : 1} =$$

$$= \frac{115,9}{36,03} = 3,217,$$

de sorte qu'on aura:

$$\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0 = \beta_0 (1 - \beta_0) \frac{1 - 120,3 \frac{(b'_{12})_0}{(b'_{12})_1} \left(0,5595 - \frac{(b_{12})_1}{(b_{12})_0}\right) \delta}{1 - 6,140 \frac{(b_{12})_1}{(b_{12})_0} \delta^2}.$$

Pour  $(b'_{12})_1 = v_1$ , c.-à-d. le volume moléculaire (double) de l'alcoöl pur, nous avons écrit 92,09 : 0,7943, le premier nombre étant le poids moléculaire double de  $C_2H_5OH$  et le second sa densité à 15° C. De même  $(b_{12})_0 = v_0$ , c.-à-d. le volume moléculaire (double) de l'eau pur, sera = 36,03 : 1, où 36,03 est le poids moléculaire double de  $H_2O$ .

Comme  $(b_{12})_0 = b_1 + \beta_0 Ab$ , on aura pour  $(b_{12})_1 = b_1 + 1. Ab = 2b_2$ :

$$(b_{12})_1 = (b_{12})_0 + (1 - \beta_0) Ab,$$

done

$$\frac{(b_{12})_1}{(b_{12})_0} = 1 + (1 - \beta_0) \delta.$$

De même nous aurons, puisque  $(b'_{12})_1 = b'_1 + \beta'_1 Ab'$ , pour  $(b'_{12})_0 = b'_1 + 1. Ab' = 2b'_2$ :

$$(b'_{12})_0 = (b'_{12})_1 + (1 - \beta'_1) Ab',$$

par suite

$$\frac{(b'_{12})_0}{(b'_{12})_1} = 1 + (1 - \beta'_1) \delta'.$$

On obtient donc avec  $\beta_0 = \beta'_1 = 0,206$ :

$$\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0 = \beta_0 (1 - \beta_0) \frac{1 - 120,3 (1 + 0,794 \delta') (0,5595 - (1 + 0,794 \delta) \delta)}{1 - 6,140 (1 + 0,794 \delta) \delta^2}$$

ou bien

$$\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0 = \beta_0 (1 - \beta_0) \frac{1 + 52,99 (1 + 0,794 \delta') (1 + 1,803 \delta) \delta}{1 - 6,140 (1 + 0,794 \delta) \delta^2}, \quad (31'')$$

parce que

$$0,5595 - (1 + 0,794 \delta) = -0,4405 - 0,794 \delta = -0,4405 (1 + 1,803 \delta).$$

Lorsque  $\delta = 0$ , l'expression dernière se réduit à  $\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0 = \beta_0 (1 - \beta_0)$ , où  $\beta_0$  est encore une fonction de la température. Le produit  $\beta_0 (1 - \beta_0)$  atteindra sa valeur maximale pour  $\beta_0 = 1/2$ ; et à des températures suffisamment hautes, quand  $\beta_0$  tend à 1, la valeur de  $\beta_0 (1 - \beta_0)$ , donc aussi celle de  $\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0$ , tendra à 0. Les coefficients 0,794 =  $1 - \beta_0$  et 1,803 =  $(1 - \beta_0) : 0,4405$  deviendront de plus en plus faibles lorsque la température s'élève. Quant aux coefficients 52,99 et 6,14, ceux-ci contiennent  $\frac{1 + \beta_0}{T}$  et  $\frac{\beta_0 (1 - \beta_0^2)}{T}$ , et s'agrandiront avec  $T$  dans le premier moment, de sorte que nous pouvons dire que la grandeur  $\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0$  — qui sera *négative* par  $\delta$  — prendra d'abord des valeurs négatives plus fortes, pour décroître enfin jusqu'à la valeur 0 quand  $\beta_0$  sera devenu = 1.

Pour déduire l'expression correspondante de  $\left(\frac{d\beta'}{d(1-x)}\right)_1$ , on n'aura que remplacer les grandeurs non-accentuées par les grandeurs accentuées correspondantes et vice versa, et d'échanger les indices 0 et 1. D'ailleurs  $T_c'$  n'est pas = 638, mais = 517, de sorte que  $\frac{T_c}{T} = \frac{517}{288} = 1,795$ , tandis que  $\frac{(b'_{12})_1}{(b_{12})_0} = 3,217$  doit être remplacé par sa valeur réciproque. Au lieu du facteur 120,3 on obtient maintenant 9,421. Le facteur 6,140 deviendra 4,976 avec  $T_c = 517$  au lieu de 638. Finalement la valeur  $0,5595 = \sqrt{\frac{p_c'}{p_c}}$  sera remplacée par la valeur réciproque 1,787. On obtient donc :

$$\left(\frac{d\beta'}{d(1-x)}\right)_1 = \beta'_0 (1 - \beta'_0) \frac{1 - 9,421 (1 + 0,794 \delta) (1,787 - (1 + 0,794 \delta')) \delta'}{1 - 4,976 (1 + 0,794 \delta') \delta'^2},$$

ou bien

$$\left(\frac{d\beta'}{d(1-x)}\right)_1 = \beta'_0 (1 - \beta'_0) \frac{1 - 7,414 (1 + 0,794 \delta) (1 - 1,009 \delta') \delta'}{1 - 4,976 (1 + 0,794 \delta') \delta'^2}, \quad (31'')$$

parce que  $1,787 - (1 + 0,794 \delta') = 0,787 - 0,794 \delta' = 0,787 (1 - 1,009 \delta')$ .

Le signe de l'expression dernière sera *positif*, parce que  $\delta'$  possède une valeur négative aussi bien que  $\delta$ , et la grandeur  $\left(\frac{d\beta'}{d(1-x)}\right)_1$  prendra, comme  $\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0$ , dans le premier moment des valeurs positives plus grandes quand la température s'élève, pour décroître plus tard. Lorsque  $\beta'_0$  sera devenu  $= 1$ ,  $\left(\frac{d\beta'}{d(1-x)}\right)_1$  aura atteint la valeur 0.

### § 10. Le changement du volume $\Delta V$ de mélanges d'eau et d'alcool.

L'équation d'état

$$(p + a/v^2)(v - b) = \sum n_i \cdot RT$$

donne pour le volume l'expression

$$v = b + \frac{\sum n_i \cdot RT}{a/v^2},$$

en supprimant  $p$  auprès de  $a/v^2$ .

Mais on pourra omettre ici le terme avec  $RT$ , lorsqu'on considère exclusivement l'état liquide, suffisamment éloigné du point critique. On aura donc  $v = b$ , ce qui donne pour 1 —  $x$  Gr. mol.  $H_2O$  +  $x$  Gr. mol.  $C_2H_5O$  avant le mélange :

$$v_a = (1 - x)(b_{12})_0 + x(b'_{12})_1.$$

Et après le mélange :

$$v = (1 - x)b_{12} + xb'_{12},$$

de sorte que l'on trouvera pour le changement de volume  $\Delta V = v - v_a$  :

$$\Delta V = (1 - x)(\beta - \beta_0) \Delta b + x(\beta' - \beta'_1) \Delta b' \dots (32)$$

Puisque cette grandeur a été trouvée *négative*, on aura *contraction* du volume. Or, cela n'est pas possible à moins que  $\Delta b$  et  $\Delta b'$  soient *négatives*.

Pour  $\frac{d\Delta V}{dx}$  on trouvera :

$$\frac{d\Delta V}{dx} = -(\beta - \beta_0) \Delta b + (\beta' - \beta'_1) \Delta b' + (1 - x) \Delta b \frac{d\beta}{dx} + x \Delta b' \frac{d\beta'}{dx},$$

done, quand  $x = 0$  :

$$\left(\frac{dAV}{dx}\right)_0 = (1 - \beta'_1) Ab' + Ab \left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0, \dots \dots (33^a)$$

parce que  $\beta = \beta_0$  et  $\beta' = 1$  pour  $x = 0$ .

Pour  $\left(\frac{dAV}{d(1-x)}\right)_1$  on trouvera, en parfaite analogie avec (33<sup>a</sup>):

$$\left(\frac{dAV}{d(1-x)}\right)_1 = (1 - \beta_0) Ab + Ab' \left(\frac{d\beta'}{d(1-x)}\right)_1 \dots (33^b)$$

Maintenant nous voulons montrer comment on peut déduire les valeurs *numériques* pour  $\left(\frac{dAV}{dx}\right)_0$  et  $\left(\frac{dAV}{d(1-x)}\right)_1$  des tableaux qu'on a construit pour la densité de mélanges d'eau et d'alcoöl de pourcentage différent.

Soient les quantités des deux substances 100 —  $p$  Gr. (eau) et  $p$  Gr. (alcoöl). Alors les nombres des molécules en Gr. mol. doubles seront resp.  $\frac{100-p}{36,03}$  et  $\frac{p}{92,09}$ . On aura donc pour  $1-x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$  et  $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ :

$$1-x = \frac{100-p}{36,03} : \left(\frac{100-p}{36,03} + \frac{p}{92,09}\right); \quad x = \frac{p}{92,09} : id.,$$

représentant

$$(100-p) : id \quad \text{et} \quad p : id.$$

grammes, dont les volumes seront resp. (0,794 est la densité de l'alcoöl à 15°)

$$v_0 = \frac{(100-p) : id}{1}; \quad v_1 = \frac{p : id}{0,794}$$

ccM. Et comme le poids total du mélange sera 100 : *id.* Gr., on aura pour le volume du mélange:

$$v = \frac{100 : id}{D},$$

quand  $D$  est la densité du mélange, qu'on peut tirer des tableaux. Nous trouvons donc pour  $AV = v - (v_0 + v_1)$ :

$$AV = \left[ \frac{100}{D} - \left( (100-p) + \frac{p}{0,794} \right) \right] : \left( \frac{100-p}{36,03} + \frac{p}{92,09} \right).$$

Pour trouver la valeur de  $\frac{dAV}{dp}$ , nous différencions

$$\Delta V \left( \frac{100-p}{36,03} + \frac{p}{92,09} \right) = \frac{100}{D} - \left( (100-p) + \frac{p}{0,794} \right),$$

donnant:

$$\left( \frac{100-p}{36,03} + \frac{p}{92,09} \right) \frac{d\Delta V}{dp} + \Delta V \frac{d}{dp} \left( \right) = -\frac{100}{D^2} \frac{dD}{dp} + 1 - \frac{1}{0,794},$$

donc pour  $p=0$ , lorsque  $D=1$  et  $\Delta V=0$ :

$$\left( \frac{d\Delta V}{dp} \right)_0 = -0,3603 \left( 0,259 + 100 \left( \frac{dD}{dp} \right)_0 \right).$$

La grandeur  $\frac{dp}{dx}$  peut être calculée de

$$x \left( \frac{100-p}{36,03} + \frac{p}{92,09} \right) = \frac{p}{92,09},$$

donnant:

$$\left( \frac{100-p}{36,03} + \frac{p}{92,09} \right) \frac{dx}{dp} + x \frac{d}{dp} \left( \right) = \frac{1}{92,09},$$

c.-à-d. pour  $x=0$ ,  $p=0$ :

$$\left( \frac{dx}{dp} \right)_0 = \frac{0,3603}{92,09}.$$

Nous trouvons donc:

$$\left( \frac{d\Delta V}{dx} \right)_0 = -92,09 \left( 0,259 + 100 \left( \frac{dD}{dp} \right)_0 \right) = - \left( 23,85 + 9209 \left( \frac{dD}{dp} \right)_0 \right).$$

Or, les formules de M. MENDELEJEFF <sup>1)</sup> donnent pour  $\left( \frac{dD}{dp} \right)_0$  la valeur  $-0,00188$ . Nous aurons par suite:

$$\left( \frac{d\Delta V}{dx} \right)_0 = - (23,85 - 17,31) = -6,54.$$

En comparant ce résultat avec (33<sup>a</sup>), on a donc ( $\beta_1' = 1/5$ ):

$$\frac{1}{5} \Delta b' + \Delta b \left( \frac{d\beta}{dx} \right)_0 = -6,54 \dots \dots \dots (34^a)$$

Pour  $\left( \frac{d\Delta V}{dx} \right)_1$  on trouvera facilement ( $D^2 = (0,794)^2$ ):

$$\left( \frac{d\Delta V}{d(1-x)} \right)_1 = -36,03 \left( 1 - \frac{1}{0,794} + \frac{100}{(0,794)^2} \left( \frac{dD}{d(100-p)} \right)_1 \right),$$

c.-à-d.

<sup>1)</sup> Voir LANDOLT und BÖRNSTEIN, 2<sup>ème</sup> édit., p. 224.

$$\left(\frac{dAV}{d(1-x)}\right)_1 = - \left( -9,35 + 5716 \left( \frac{dD}{d(100-p)} \right)_1 \right).$$

Les tableaux cités nous fournissent pour  $\left(\frac{dD}{d(100-p)}\right)_1$  la valeur + 0,00310, de sorte qu'on aura :

$$\left(\frac{dAV}{d(1-x)}\right)_1 = - (-9,35 + 17,72) = -8,37.$$

La comparaison avec (33<sup>b</sup>) donne immédiatement ( $\beta_0 = 1/5$ ) :

$$\frac{1}{5}Ab + Ab' \left( \frac{d\beta'}{d(1-x)} \right)_1 = -8,37 \dots \dots \dots (34^b)$$

Les relations (34<sup>a</sup>) et (34<sup>b</sup>), que nous venons de déduire, nous permettent maintenant, en connexion avec les expressions (31<sup>a</sup>) et (31<sup>b</sup>) pour  $\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0$  et  $\left(\frac{d\beta'}{d(1-x)}\right)_1$ , de calculer les valeurs de  $Ab$  et  $Ab'$ , ou bien celles de  $\frac{Ab}{(b_{12})_0} = \delta$  et  $\frac{Ab'}{(b'_{12})_1} = \delta'$ . Avec  $(b_{12})_0 = 36,03$  et  $(b'_{12})_1 = 92,09 : 0,7943 = 115,9$  (voir p. 282) ces relations deviendront, en écrivant pour abrégier  $\gamma$  et  $\gamma'$  au lieu de  $\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0$  et  $\left(\frac{d\beta'}{d(1-x)}\right)_1$  :

$$\begin{aligned} \frac{1}{5} \times 115,9 \delta' + \gamma \cdot 36,03 \delta &= -6,54 \\ \frac{1}{5} \times 36,03 \delta + \gamma' \cdot 115,9 \delta' &= -8,37 \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} \gamma \delta + 2,554 \delta' &= -0,1815 \\ \gamma' \delta' + 0,247 \delta &= -0,0722 \end{aligned} \dots \dots \dots (35)$$

Ces deux relations seront satisfaites par les valeurs suivantes :

$$\underline{\delta = -0,144} \quad ; \quad \underline{\delta' = -0,114},$$

avec lesquelles correspondent d'après (31<sup>a</sup>) et (31<sup>b</sup>) pour  $\gamma$  et  $\gamma'$  les valeurs

$$\underline{\gamma = -0,764} \quad ; \quad \underline{\gamma' = +0,319}.$$

En effet, avec  $\beta_0(1-\beta_0) = 0,1636$  on trouvera :

$$\begin{aligned} \gamma &= 0,1636 \frac{1 + 53,0 \times 0,910 \times 0,740 \delta}{1 - 6,14 \times 0,886 \delta^2} = 0,1636 \frac{1 + 35,69 \delta}{1 - 5,44 \delta^2} \\ \gamma' &= 0,1636 \frac{1 - 7,414 \times 0,886 \times 1,115 \delta'}{1 - 4,976 \times 0,910 \delta'^2} = 0,1636 \frac{1 - 7,323 \delta'}{1 - 4,528 \delta'^2} \end{aligned}$$

done

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= 0,1636 \frac{-4,140}{0,887} = 0,1636 \times -4,668 = -0,764 \\ \gamma' &= 0,1636 \frac{1,835}{0,941} = 0,1636 \times 1,950 = +0,319 \end{aligned} \right\}$$

Les équations (35) donneront maintenant avec les valeurs, trouvées pour  $\gamma$  et  $\gamma'$ :

$$\left. \begin{aligned} -0,764 \delta + 2,554 \delta' &= -0,1815 \\ 0,319 \delta' + 0,247 \delta &= -0,0722 \end{aligned} \right\}$$

ou bien

$$\begin{aligned} -\delta + 3,34 \delta' &= -0,238 \\ \delta + 1,29 \delta' &= -0,292 \\ \hline 4,63 \delta' &= -0,530 \\ \delta' &= -0,114. \end{aligned}$$

Pour  $\delta$  on aura ensuite:

$$\delta = -0,292 + 0,148 = -0,144.$$

Nous trouvons donc pour  $\delta$  et  $\delta'$  des valeurs beaucoup plus petites que celles que nous avons calculé autrefois (l. c. p. 12).

En premier lieu nous tirâmes alors la valeur de  $\left(\frac{dD}{d(100-p')}\right)_1$  du tableau sur le pag. 225 (LANDOLT und BÖRNSTEIN 2<sup>ie</sup>mc édit.), où les valeurs de  $p'$  sont des procents du *volume*, tandis que dans le calcul présent cette valeur est tiré du tableau sur le pag. 224, où les valeurs de  $p$  sont des procents du *poids*. Or, la dernière valeur étant = 0,00310, la première devrait être = 0,00310 : 0,794 = 0,00390, tandis que le tableau donne 0,00516, une valeur beaucoup trop grande. Pour le second membre de l'équation dernière sur le page 286 on avait par suite:

$$\begin{aligned} &-36,03 \left(1 - \frac{1}{0,794} + \frac{100}{0,794} \times 0,00516\right) = \\ &= -45,38 (-0,206 + 0,516) = -45,38 \times 0,310 = -14,07, \end{aligned}$$

au lieu de -8,37, donc pour le second membre de (35) la valeur -14,07 : 115,9 = -0,1214 au lieu de -0,0722.

Mais en second lieu les valeurs de  $\gamma$  et  $\gamma'$  étaient simplement 0,1636, tandis que les relations (31) nous ont fourni les valeurs exactes -0,764 et +0,319, qui diffèrent beaucoup des valeurs approximatives  $\beta_0(1 - \beta_0)$  et  $\beta_1'(1 - \beta_1') = 0,164$ . La valeur de

$\gamma$  est devenu même *négative*, en vertu de la valeur négative de  $\delta$  et de la valeur positive du coefficient 35,69, due à la valeur négative de l'expression  $\sqrt{\frac{p_c'}{p_c} - (1 + \frac{1}{5}\delta)} = 0,56 - 1 - \frac{1}{5}\delta = -0,44(1 + 1,805\delta)$ . D'ailleurs cette valeur positive, savoir 35,7, est excessivement élevée.

La valeur négative pour  $\gamma = \left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0$  signifie que le degré de dissociation  $\beta$  des molécules doubles de l'eau ne subit pas un accroissement, quand on ajoute une quantité minime d'alcoöl à l'eau pur, comme dans les cas normaux — mais un décroissement. Il est évident que ce décroissement est dû au décroissement de la grandeur exponentielle  $e^{-\frac{a_v^2}{RT}Ab}$ , puisque  $a_v^2$  devient de plus en plus petit lorsqu'on remplace l'eau par l'alcoöl éthylique, la pression critique de l'alcoöl étant moins élevée que celle de l'eau, tandis que  $-Ab$  est positif. Le décroissement de  $\beta$  en vertu de la grandeur  $a_v^2$  le gagnera dans le premier moment, lorsque  $x$  est encore très petit, de l'accroissement de  $\beta$  en vertu de la dilution par l'alcoöl. La valeur normale de  $\gamma$ , c.-à-d. 0,16, en est réduit à  $-0,76$ .

A l'autre côté ( $x=1$ ) la valeur de  $\gamma'$  subit un agrandissement par l'influence de la grandeur exponentielle mentionnée, savoir de 0,16 à 0,32. Ici la grandeur  $a_v^2$  deviendra de plus en plus grande, lorsqu'on remplace l'alcoöl par l'eau.

Les deux facteurs considérés réunis, c.-à-d. la valeur plus exacte pour  $\left(\frac{dD}{d(100-p)}\right)_1$  et les valeurs plus exactes pour  $\gamma$  et  $\gamma'$ , ont modifié fortement les résultats obtenus. Au lieu de  $\delta = -0,47$  et  $\delta' = -0,045$  nous avons trouvé maintenant  $\delta = -0,144 = -\frac{1}{7}$  et  $\delta' = -0,114 = -\frac{1}{9}$  à peu près. La valeur de  $\delta$  est devenu trois fois plus petite, et celle de  $\delta'$  trois fois plus grande.

Nous faisons remarquer encore, que la valeur trouvée pour  $\delta$  s'accorde très bien avec celle que nous avons calculé de  $\frac{dv}{dT} = 0$  (voir p. 277), c.-à-d.  $\delta = -0,148$ .

*Remarque.* Dans nos calculs précédents nous avons identifié souvent  $Ab$  avec  $Av$ . Les grandeurs *observées*, savoir la contraction du volume de mélanges d'eau et d'alcoöl, donnent toujours  $Av$ .

C'est pourquoi  $\delta$  et  $\delta'$  désignent donc  $\frac{Av}{v_0}$  et  $\frac{Av'}{v_1}$ . Mais pour calculer les valeurs de  $\delta$  et  $\delta'$  nous avons déterminé les valeurs de  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Or, celles-ci ne contiennent pas (voir pag. 280)  $Av$ , mais  $Ab + \frac{v-b}{1+\beta}$ . D'après la formule (8)  $Ab + \frac{v-b}{1+\beta}$  sera  $= Av \left(1 - 2 \frac{v-b}{v}\right)$ , et l'on calcule facilement que le facteur  $1 - 2 \frac{v-b}{v}$  aura la valeur 0,912 au côté de l'eau ( $x=0$ ) et la valeur 0,895 au côté de l'alcool ( $x=1$ ). Dans les expressions pour  $\gamma$  et  $\gamma'$  nous aurions donc dû remplacer  $\delta$  et  $\delta'$  par 0,9  $\delta$  et 0,9  $\delta'$ . Mais l'influence de cette correction ne sera pas très grande.

### § 11. La chaleur de mixtion $Q$

L'énergie d'un système quelconque est donné par la formule bienconnue (voir pag. 248):

$$\varepsilon = \Sigma [n_1(e_1)_0] + \Sigma (n_1 k_1) T + T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\omega}{T} \right)_{v, \beta, \beta'} + pv,$$

où  $\omega = \int p dv = (1+\beta) RT \log(v-b) + \frac{a}{v}$ , de sorte que nous aurons:

$$\varepsilon = \Sigma [n_1(e_1)_0] + \Sigma (n_1 k_1) T - \frac{a}{v} + pv,$$

parce que pendant la différentiation par rapport à  $T$  tous les nombres moléculaires  $n_1, n_2$ , etc., et par conséquent aussi  $\beta$  et  $\beta'$ , restent invariables. On aura donc:

$$\varepsilon = (1-x) [(e_{12})_0 + k_{12} T] + x [(e'_{12})_0 + k'_{12} T] - \frac{a}{v} + pv.$$

Ici

$$(e_{12})_0 + k_{12} T = (e_1)_0 + \beta (- (e_1)_0 + 2(e_2)_0) + k_1 T + \beta (-k_1 + 2k_2) T,$$

ou bien

$$(e_{12})_0 + k_{12} T = (e_1)_0 + k_1 T + \beta (q_0 + \gamma RT),$$

et une expression semblable pour les grandeurs accentuées.

Pour  $Q = \varepsilon - ((1-x)\varepsilon_0 + x\varepsilon_1)$  nous trouvons donc, en écrivant  $a/b$  pour  $a/v - pv$ :

$$Q = (1-x)(\beta - \beta_0) q_i + x(\beta' - \beta'_0) q'_i - \left[ \frac{a}{b} - \left( (1-x) \frac{a_1}{(b_{12})_0} + x \frac{a'_1}{(b'_{12})_1} \right) \right],$$

où  $q_i = q_0 + \gamma RT$  et  $q'_i = q'_0 + \gamma' RT$  représentent les chaleurs de dissociation *internes* des deux composantes, c.-à-d. sans le travail externe (et interne)  $(p + a/v^2) Av$ . (comp. pag. 249).

Or, on aura d'après de réductions connues:

$$\frac{a}{b} = \frac{(1-x) \sqrt{a_1} + x \sqrt{a'_1}}{(1-x) b_{12} + x b'_{12}} = (1-x) \frac{a_1}{b_{12}} + x \frac{a'_1}{b'_{12}} - \frac{x(1-x)}{b} b_{12} b'_{12} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_{12}} - \frac{\sqrt{a'_1}}{b'_{12}} \right)^2,$$

de sorte que nous obtenons finalement:

$$Q = (1-x) (\beta - \beta_0) q_i + x (\beta' - \beta'_1) q'_i - (1-x) \left( \frac{a_1}{b_{12}} - \frac{a_1}{(b_{12})_0} \right) - x \left( \frac{a'_1}{b'_{12}} - \frac{a'_1}{(b'_{12})_1} \right) + \frac{x(1-x)}{b} b_{12} b'_{12} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_{12}} - \frac{\sqrt{a'_1}}{b'_{12}} \right)^2,$$

ou bien, puisque  $b_{12} - (b_{12})_0 = (\beta - \beta_0) Ab$ , etc.:

$$Q = (1-x) (\beta - \beta_0) q_i + x (\beta' - \beta'_1) q'_i + (1-x) (\beta - \beta_0) \frac{a_1 Ab}{(b_{12})_0 b_{12}} + x (\beta' - \beta'_1) \frac{a'_1 Ab'}{(b'_{12})_1 b'_{12}} + \frac{x(1-x)}{b} b_{12} b'_{12} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_{12}} - \frac{\sqrt{a'_1}}{b'_{12}} \right)^2. \quad (36)$$

Nous voulons déduire de cette expression pour la chaleur, due à la *mixtion* de  $1-x$  Gr. mol. (à 36 Gr.)  $H_2O$  et  $x$  Gr. (à 92 Gr.)  $C_2H_5OH$ , les valeurs de  $\left( \frac{dQ}{dx} \right)_0$  et  $\left( \frac{dQ}{dx} \right)_1$ . Les grandeurs  $\beta$  et  $\beta'$  étant des fonctions de  $x$ , on aura évidemment (voir l'expression avant-dernière pour  $Q$ ):

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dx} = & \left[ -(\beta - \beta_0) + (1-x) \frac{d\beta}{dx} \right] q_i + \left[ (\beta' - \beta'_1) + x \frac{d\beta'}{dx} \right] q'_i + \\ & + \left( \frac{a_1}{b_{12}} - \frac{a_1}{(b_{12})_0} \right) - \left( \frac{a'_1}{b'_{12}} - \frac{a'_1}{(b'_{12})_1} \right) + (1-x) \frac{a_1 Ab}{b_{12}^2} \frac{d\beta}{dx} + \\ & + x \frac{a'_1 Ab'}{b_{12}'^2} \frac{d\beta'}{dx} + (1-2x) \left[ \frac{b_{12} b'_{12}}{b} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_{12}} - \frac{\sqrt{a'_1}}{b'_{12}} \right)^2 \right] + x(1-x) \frac{d}{dx} \left[ \right]. \end{aligned}$$

Pour  $x=0$  cela devient  $[\beta = \beta_0, \beta' = 1, b = b_{12} = (b_{12})_0]$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{dQ}{dx} \right)_0 = & q_i \left( \frac{d\beta}{dx} \right)_0 + (1 - \beta'_1) q'_i - \left( \frac{a'_1}{(b'_{12})_1} - \frac{a'_1}{(b'_{12})_1} \right) + \\ & + \frac{a_1}{(b_{12})_0^2} Ab \left( \frac{d\beta}{dx} \right)_0 + (b'_{12})_0 \left( \frac{\sqrt{a_1}}{(b_{12})_0} - \frac{\sqrt{a'_1}}{(b'_{12})_0} \right)^2, \end{aligned}$$

ce qui se réduit à

$$\left(\frac{dQ}{dx}\right)_0 = \left(\frac{d_i \beta}{dx}\right)_0 \left(q_i + \frac{a_1}{(b_{12})_0^2} Ab\right) + (1 - \beta'_1) q'_i + (b'_{12})_0 \left(\frac{a_1}{(b_{12})_0^2} - \frac{2\sqrt{a_1 a'_1}}{(b_{12})_0} + \frac{a'_1}{(b'_{12})_1}\right),$$

c.-à-d. à

$$\left(\frac{d_i \beta}{dx}\right)_0 \left(q_i + \frac{a_1}{(b_{12})_0^2} Ab\right) + (1 - \beta'_1) q'_i + (b'_{12})_1 \left(\frac{\sqrt{a_1}}{(b_{12})_0} - \frac{\sqrt{a'_1}}{(b'_{12})_1}\right)^2 + (b'_{12})_0 - (b'_{12})_1 \frac{a_1}{(b_{12})_0^2}.$$

Or,  $(b'_{12})_0 - (b'_{12})_1 = (1 - \beta'_1) Ab'$ , tandis que

$$q_i + \frac{a_1}{(b_{12})_0^2} Ab = (q)_0; \quad q'_i + \frac{a_1}{(b_{12})_0^2} Ab' = (q')_0,$$

où  $(q)_0$  et  $(q')_0$  désignent les chaleurs de dissociation *totales* des deux composantes pour  $x=0$ . (comparer (11) sur le page 249).

Nous trouvons donc:

$$\left(\frac{dQ}{dx}\right)_0 = \gamma (q)_0 + 4/5 (q')_0 + (b'_{12})_1 P, \dots \dots \dots (37^a)$$

lorsqu'on écrit:

$$\left(\frac{d_i \beta}{dx}\right)_0 = \gamma; \quad \left(\frac{\sqrt{a_1}}{(b_{12})_0} - \frac{\sqrt{a'_1}}{(b'_{12})_1}\right)^2 = P.$$

La grandeur  $(b'_{12})_1 P$  représentera la *chaleur de mixtion différentielle proprement dite*; c.-à-d. sans les termes avec  $q$  et  $q'$  qui se rapportent à la chaleur, due aux *changements* de la dissociation des molécules doubles des deux composantes. Il est évident que cette grandeur sera toujours *positive*.

On concevra facilement que l'expression analogue pour  $\left(\frac{dQ}{d(1-x)}\right)_1$  sera:

$$\left(\frac{dQ}{d(1-x)}\right)_1 = \gamma' (q')_1 + 4/5 (q)_1 + (b_{12})_0 P \dots \dots \dots (37^b)$$

Maintenant nous pourrions tirer des conclusions sur le *signe* des deux grandeurs trouvées; mais d'abord il faudra connaître les valeurs numériques de  $q$  et  $q'$ .

La formule (10<sup>a</sup>) sur le page 250, savoir

$$\frac{q}{RT^2} = \frac{2}{\beta(1-\beta^2)} \frac{\partial \beta}{\partial T} \left[ 1 - \beta(1-\beta^2) \frac{a/v}{RT} \delta^2 \left( 1 - 2 \frac{v-b}{v} \right) \right],$$

donnera pour  $q$  une valeur différente de celle que nous avons calculé sur le page 251, puisque la valeur de  $\delta$  a été trouvé plus faible que celle trouvée autrefois. Avec la valeur plus exacte nous trouvons (comparer p. 281—282):

$$\frac{a_1}{v_0} = \frac{a_1}{(b_{12})_0} = \frac{a_1}{(b_{12})_1} \cdot \frac{(b_{12})_1}{(b_{12})_0} = \frac{4a_2}{2b_2} \cdot \frac{(b_{12})_1}{(b_{12})_0} = 2 \frac{a_2}{b_2} (1 + {}^4/5 \delta),$$

donc avec  $a_2/b_2 = 7 RT_c$  (supposé qu'à la température critique toutes les molécules seront simples),  ${}^4/5 = 1 - \beta_0 = 0,794$  et  $\delta = -0,144$  (chez l'eau):

$$\frac{a_1}{v_0} = 14 RT_c \times 0,886 = 12,4 RT_c.$$

Pour  $\frac{a_1/v_0}{RT}$  nous trouverons par suite ( $T = 288$  et  $T_c = 638$ ):

$$\frac{a_1/v_0}{RT} = 12,4 \frac{T_c}{T} = 12,4 \times 2,215 = 27,5.$$

Pour l'alcoöl on aura de même:

$$\frac{a'_1}{v_1} = 14 RT'_c \times 0,910 = 12,7 RT'_c,$$

et

$$\frac{a'_1/v_1}{RT} = 12,7 \frac{T'_c}{T} = 12,7 \times 1,795 = 22,9.$$

parce que  $1 + {}^4/5 \delta' = 1 - 0,794 \times 0,114 = 0,910$  et  $T'_c = 517$ .

D'ailleurs nous aurons:

$$2 \frac{v-b}{v} = 2 (1 + \beta) \frac{RT'}{a/v},$$

donc  $= 2 \times 1,206 : 27,5 = 0,088$  chez l'eau, et  $= 2 \times 1,206 : 22,9 = 0,105$  chez l'alcoöl.

Pour l'expression entre [ ] on obtiendra maintenant:

$$1 - 0,197 \times 27,5 \times (0,144)^2 \times 0,912 = 1 - 0,102 = 0,898 \text{ (eau)}$$

$$1 - 0,197 \times 22,9 \times (0,114)^2 \times 0,895 = 1 - 0,052 = 0,948 \text{ (alcoöl),}$$

$\beta (1 - \beta^2)$  étant  $= 0,206 - 0,009 = 0,197$ ,  $(0,144)^2 = 0,0207$  et  $(0,114)^2 = 0,0130$ .

Et comme nous avons trouvés autrefois pour  $q = q'$ , en négligeant le facteur [ ], la valeur 3840 Gr. kal. pour une quantité moléculaire double, on aura plus exactement:

$$(q)_0 = 3840 \times 0,898 = 3450$$

$$(q')_1 = 3840 \times 0,948 = 3640.$$

Pour calculer maintenant les valeurs de  $(q)_1$  et  $(q')_0$ , il faut connaître les valeurs de  $q_i$  et  $q'_i$ . Or, comme nous avons :

$$\left. \begin{aligned} (q)_0 &= q_i + \frac{a_1}{(b_{12})_0^2} \mathcal{A}b = q_i + \frac{a_1}{(b_{12})_0} \delta \\ (q')_1 &= q'_i + \frac{a'_1}{(b'_{12})_1} \mathcal{A}b' = q'_i + \frac{a'_1}{(b'_{12})_1} \delta' \end{aligned} \right\},$$

nous calculerons d'abord les valeurs de  $\frac{a_1}{(b_{12})_0} \delta$  et  $\frac{a'_1}{(b'_{12})_1} \delta'$ .

On trouvera (voir plus haut) avec  $R = 1,992$  :

$$\left. \begin{aligned} \frac{a_1}{(b_{12})_0} \delta &= 12,4 \text{ RT}_c \times \delta = -24,7 \times 638 \times 0,144 = -2260 \\ \frac{a'_1}{(b'_{12})_1} \delta' &= 12,7 \text{ RT}'_c \times \delta' = -25,3 \times 517 \times 0,114 = -1490 \end{aligned} \right\},$$

par suite :

$$\begin{aligned} q_i &= 3450 + 2260 = 5710 \\ q'_i &= 3640 + 1490 = 5130 \end{aligned}$$

Les valeurs de  $(q)_1$  et  $(q')_0$  seront données par

$$\left. \begin{aligned} (q)_1 &= q_i + \frac{a'_1}{(b'_{12})_1^2} \mathcal{A}b = q_i + \frac{a'_1}{(b'_{12})_1} \delta' \times \frac{\mathcal{A}b}{\mathcal{A}b'} \\ (q')_0 &= q'_i + \frac{a_1}{(b_{12})_0^2} \mathcal{A}b' = q'_i + \frac{a_1}{(b_{12})_0} \delta \times \frac{\mathcal{A}b'}{\mathcal{A}b} \end{aligned} \right\}.$$

Pour  $\frac{\mathcal{A}b}{\mathcal{A}b'}$  nous trouvons :

$$\frac{\mathcal{A}b}{\mathcal{A}b'} = \frac{\delta}{\delta'} \times \frac{(b_{12})_0}{(b'_{12})_1} = \frac{0,444}{0,114} \times \frac{36,03}{115,9} = \frac{1,26}{3,22} = 0,393,$$

de sorte que l'on aura :

$$\begin{aligned} (q)_1 &= 5710 - 1490 \times 0,393 = 5710 - 580 = 5130 \\ (q')_0 &= 5130 - 2260 : 0,393 = 5130 - 5770 = -640 \end{aligned}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned} (q)_0 &= 5710 - 2260 = 3450 & (q')_0 &= 5130 - 5770 = -640 \\ (q)_1 &= 5710 - 580 = 5130 & (q')_1 &= 5130 - 1490 = 3640 \end{aligned}$$

Toutes ces grandeurs sont positives, excepté  $(q')_0$  — la chaleur de dissociation de l'alcoöl dans un milieu purement *aquatique* — qui sera *négative* en vertu de la valeur très élevée de  $\frac{a_1}{(b_{12})_0^2} \mathcal{A}b'$ .

Les expressions (37<sup>a</sup>) et (37<sup>b</sup>) deviennent maintenant (comp. p. 287):

$$\left(\frac{dQ}{dx}\right)_0 = (-0,764) \times 3450 + 0,794 (-649) + (b'_{12})_1 P \quad \Bigg| \\ \left(\frac{dQ}{d(1-x)}\right)_1 = 0,319 \times 3640 + 0,794 \times 5130 + (b_{12})_0 P \quad \Bigg| ,$$

ou bien, en écrivant pour abrévier  $\left(\frac{dQ}{dx}\right)_0 = Q'_0$ ,  $\left(\frac{dQ}{d(1-x)}\right)_1 = Q'_1$ ,  $(b'_{12})_1 P = M_0$  et  $(b_{12})_0 P = M_1$ :

$$Q'_0 = -2630 - 510 + M_0 = -3140 + M_0 \quad \Bigg| , \\ Q'_1 = 1160 + 4070 + M_1 = +5230 + M_1 \quad \Bigg| ,$$

où  $M_0$  et  $M_1$  seront les chaleurs de mixtion différentielles proprement dites, dont les valeurs sont toujours positives (voir p. 292).

On voit bien que la chaleur, due au changement des degrés de dissociation des molécules doubles de l'eau et de l'alcoöl, sera *négative* au côté de l'eau ( $x=0$ ), puisque  $\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_0 = \gamma$  et  $(q')_0$  sont tous les deux négatifs.

Il s'agit maintenant de déterminer les valeurs de  $M_0$  et  $M_1$ . Nous aurons:

$$M_0 = (b'_{12})_1 P = (b'_{12})_1 \left[ \sqrt{\frac{a_1}{(b_{12})_0}} - \sqrt{\frac{a'_1}{(b'_{12})_1}} \right]^2 = \\ = \left[ \sqrt{\frac{a_1}{(b_{12})_0}} \cdot \frac{(b'_{12})_1}{(b_{12})_0} - \sqrt{\frac{a'_1}{(b'_{12})_1}} \right]^2 ,$$

donc (voir p. 293 et 294)

$$M_0 = [\sqrt{12,4 RT_c} \times 3,217 - \sqrt{12,7 RT'_c}]^2 = \\ = [\sqrt{15750} \times 3,217 - \sqrt{13080}]^2 = (\sqrt{50670} - \sqrt{13080})^2 ,$$

ou bien

$$M_0 = (225,1 - 114,4)^2 = (110,7)^2 = 12250.$$

Pour  $M_1 = (b_{12})_0 P$  nous trouverons par suite:

$$M_1 = 12250 \times \frac{(b_{12})_0}{(b'_{12})_1} = 12250 : 3,217 = 3890.$$

On obtient donc finalement:

$$\begin{aligned} Q'_0 &= -3140 + 12250 = 9110 \text{ (}^1\text{)} \\ Q'_1 &= +5230 + 3890 = 9120 \text{ ) , . . . . . (38)} \end{aligned}$$

tandis que les expériences donnent des valeurs *negatives*, puisque le mixtion *degage* de la chaleur. Le changement de la dissociation des molécules doubles de l'eau et de l'alcoöl pendant la mixtion ne suffit donc pas pour expliquer le fait que la chaleur de mixtion des deux substances est négative au lieu de positive, et il faudra donc nécessairement que p.e. les molécules simples de l'eau se combinent avec les molécules simples de l'alcoöl, pour former un *hydrate*  $C_2H_5OH.H_2O$  avec *degagement* de chaleur.

Pour calculer la valeur de cette chaleur dernière, nous déterminerons d'abord les valeurs de  $Q'_0$  et  $Q'_1$  des expériences de M. BOSE <sup>2)</sup>.

Quant à  $Q'_0$ , le tableau sur le page 601 l.c. donne:

	$x=0$	0,05	0,10	0,15
0°	$-Q=0$	148,6	237,5	265,9
17°,33	0	116,7	186,8	208,3

On trouvera donc par interpolation linéaire:

	$x=0$	0,05	0,10	0,15
15°	$-Q=0$	124,0	193,6	216,1

valeurs, qui obéissent à la formule d'interpolation

$$-Q = 2893x - 9350x^2 - 2200x^3,$$

donnant pour  $-Q'$ :

<sup>1)</sup> Le fait que les valeurs trouvées pour  $Q'_0$  et  $Q'_1$  sont sensiblement identiques, est purement accidentel. Si, au lieu de  $\frac{a_2}{b_2} = 7RT_c$ , on avait introduit p.e.  $\frac{a_2}{b_2} = 6RT_c$ , on aurait trouvé pour  $Q'_0$  et  $Q'_1$  des valeurs inégales.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, p. 601—602 (1907).

$$-Q' = -\frac{dQ}{dx} = 2893 - 18700x - 6600x^2,$$

donc pour  $Q'_0$  la valeur  $-2890$ .

La valeur de  $Q'_1$  peut être trouvée des données suivantes.

	$1-x=0$	0,05	0,10	0,15
$0^\circ$	$-Q=0$	26,8	45,4	61,1
$17^\circ,33$	0	14,7	28,1	40,2

Pour  $15^\circ \text{C}$  on aura par suite:

	$1-x=0$	0,05	0,10	0,15
$15^\circ$	$-Q=0$	16,3	30,4	43,0

Ces valeurs seront comprises dans la formule

$$-Q = 353(1-x) - 590(1-x)^2 + 1000(1-x)^3,$$

donnant pour  $-Q'$ :

$$-Q' = -\frac{dQ}{d(1-x)} = 353 - 1180(1-x) + 3000(1-x)^2,$$

d'où l'on déduit pour  $Q'_1$  la valeur  $-350$ .

En écrivant donc  $H'_0$  et  $H'_1$  pour les chaleurs de hydratation différentielles, nous trouverons au lieu de (38):

$$\left. \begin{aligned} Q'_0 &= 9110 + H'_0 = -2890 \\ Q'_1 &= 9120 + H'_1 = -350 \end{aligned} \right\}, \dots \dots \dots (39)$$

de sorte qu'on obtient pour  $H'_0$  et  $H'_1$ :

$$H'_0 = -12000; \quad H'_1 = -9470.$$

Il nous reste encore de déduire une formule, exprimant  $H$ , donc aussi  $H'_0$  et  $H'_1$ , en fonction de  $x$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\alpha$  (le degré de dissociation du hydrate et  $q_h$  (la chaleur de hydratation pro Gr. mol.).

Le nombre des molécules simples  $H_2O$  sera  $= (1-x)2\beta$  et celui des molécules simples  $C_2H_5OH$ ,  $= x.2\beta'$ . Lorsque la valeur

de  $x$  est  $< 1/2$ , il se formera donc  $x.2\beta'$  Gr. mol. du hydrate, c.-à-d.  $x.2\beta'(1-\alpha)$  Gr. mol. du hydrate non-dissocié.

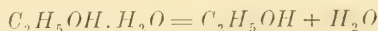
On aura donc :

$$\begin{aligned} (1-x)(1-\beta) \text{ Gr. mol. doubles } H_2O; & (1-x)2\beta - x.2\beta'(1-\alpha) \\ & \text{Gr. mol. simples } H_2O \\ x(1-\beta') \text{ " " " } C_2H_5OH; & x.2\beta' - x.2\beta'(1-\alpha) \\ & \text{Gr. mol. simples } C_2H_5OH \\ x.2\beta'(1-\alpha) \text{ Gr. mol. } & C_2H_5OH.H_2O. \end{aligned}$$

Et le nombre total des molécules sera :

$$N = (1-x)(1+\beta) + x(1+\beta') - x.2\beta'(1-\alpha).$$

L'équilibre



est donc donné par la relation

$$\frac{[(1-2x)2\beta - x.2\beta'(1-\alpha)][x.2\beta' - x.2\beta'(1-\alpha)]}{x.2\beta'(1-\alpha) \times N} = K_h,$$

où  $K_h$  sera une fonction de la température, et (par  $a/v^2$ ) de la composition du mélange  $x$ . Quand la valeur de  $x$  est très faible, on peut écrire :

$$\frac{2\beta \times 2\beta'\alpha}{2\beta'(1-\alpha) \times (1+\beta)} = K_h,$$

ou bien

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{1+\beta}{2\beta} K_h \dots \dots \dots (40)$$

La chaleur de hydratation peut être représentée (quand on suppose que la grandeur  $a/b$  ne subit aucun changement par la formation du hydrate) par

$$H = x.2\beta'(1-\alpha) \times q_h, \dots \dots \dots (41)$$

où  $q_h$  est la chaleur de formation du hydrate. Cette chaleur sera *négative* (dégagement de chaleur) Pour  $H'_0 = \left(\frac{dH}{dx}\right)_0$  on obtient donc ( $\beta'_0 = 1$ ) :

$$H'_0 = 2(1-\alpha_0)(q_h)_0 \dots \dots \dots (42^a)$$

De même nous trouverons pour  $H'_1 = \left(\frac{dH}{d(1-x)}\right)_1$  :

$$H'_1 = 2(1-\alpha_1)(q_h)_1, \dots \dots \dots (42^b)$$

puisque dans le voisinage de  $x = 1$  ( $x > \frac{1}{2}$ ) l'expression (41) pour  $H$  deviendra  $H = (1-x) 2\beta' (1-\alpha) q_h$ , où  $\alpha$  sera donné par (40), c.-à-d. ici par  $\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{1+\beta'}{2\beta'} K_h$ , tandis que  $\beta'_1 = 1$ . Et comme les valeurs de  $\alpha_0$  et  $\alpha_1$ ,  $(q_h)_0$  et  $(q_h)_1$  seront différentes entre elles, on concevra facilement que  $H'_0$  et  $H'_1$  auront en général des valeurs également différentes, et que la différence entre  $H'_0 = -12000$  et  $H'_1 = -9500$  ne renferme aucune contradiction principielle. Cependant nous n'insisterons plus longtemps sur ce sujet encore peu étudié.<sup>1)</sup>

Nous voyons de tout ce qui précède, qu'il reste toujours quelque incertitude quant aux valeurs de  $\beta$ ,  $\Delta b$ , etc.; surtout à des températures relativement hautes, où les changements de  $b_1$  et  $b_2$  avec la température et avec le volume deviennent évidents. On aura à étudier alors la double influence de la variabilité de  $\beta$  et des grandeurs  $b_1$  et  $b_2$ .

Mais *qualitativement* notre théorie est en parfaite concordance avec les résultats des expériences. Par exemple, la chaleur de mixtion de mélanges d'eau et d'alcoöl, qu'on a trouvé négatif à des températures ordinaires, deviendra de plus en plus faible quand la température s'élève. Finalement la valeur de  $Q$  changera de signe et deviendra positif. Car en premier lieu le hydrate  $C_2H_5OH.H_2O$  se décomposera de plus en plus, de sorte que la grandeur  $1-\alpha$  et avec elle la chaleur de hydratation  $H$  tendront rapidement à 0. Et en second lieu, à des températures encore plus élevées, la chaleur due à la dissociation des molécules doubles de l'eau et de l'alcoöl, deviendra de plus en plus faible à mesure que les grandeurs  $\beta$  et  $\beta'$  s'approchent de l'unité. Alors on n'aura plus que la chaleur de mixtion simple  $M$ , due au changement de la grandeur  $\alpha'_b$ . Il y aura alors *absorption* de chaleur par la mixtion comme dans tous les cas où les composantes sont normales dès le commencement. Dans le cas de mélanges d'eau et d'alcoöl les composantes ne seront tout-à-fait normales qu'à des températures relativement élevées (à 200° C. environ).

On remarquera encore que la grandeur  $Q'_1$  deviendra positif plus

<sup>1)</sup> Nous faisons remarquer encore, qu'en vertu de la diminution du nombre total des molécules du mélange par la formation du hydrate les formules (30<sup>a</sup>) et (30<sup>b</sup>) sur le page 280, et de même (31<sup>a</sup>) et 31<sup>b</sup>) sur le page 283 subiront des modifications, et qu'on trouvera par suite des valeurs différentes pour  $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\delta$  et  $\delta'$  (comp. p. 287). Les valeurs, trouvées pour  $Q'_0$  et  $Q'_1$  dans la formule (38), se modifieront donc également, et avec elles les valeurs de  $H'_0$  et  $H'_1$ , calculées de (39).

vite que  $Q'_0$ , cette dernière grandeur étant à 15° C. d'après (39) = — 2890, tandis que la première est seulement = — 350 Gr. cal., c.-à-d. chez les mélanges d'eau et d'alcoöl *éthylque*. Le lecteur intéressé comparera le travail cité de M. BOSE, surtout le tableau sur le page 601 et la fig. 3 sur le page 602; aussi les quelques lignes théoriques sur le page 612, où on fera bien de ne prendre trop au sérieux ce que M. BOSE a remarqué sur mon Mémoire original sur l'association (déjà cité plusieurs fois).<sup>1)</sup>

La théorie précédente sur la dissociation de mélanges de deux substances anormales peut être appliquée directement sur la *dissociation électrolytique* d'une substance dissoute dans l'eau. Notamment les formules (30<sup>a</sup>) et (30<sup>b</sup>) sur le p. 280 donneront complètement les degrés de dissociation du sel ( $\beta$ ) et des molécules doubles du dissolvant ( $\beta'$ ). Lorsque celui-ci est une substance *normale*, on aura seulement la formule (30<sup>a</sup>).

Dans le cas de mélanges de deux sels fondus, les formules (30<sup>a</sup>) et (30<sup>b</sup>) donneront également les degrés de dissociation  $\beta$  et  $\beta'$  des deux sels, et l'on pourra étudier l'influence de la présence de l'un des sels sur le degré de dissociation de l'autre, et cela pour des quantités différentes des deux substances.

Mais toutes ces questions seront étudiées plus tard dans un Mémoire spécial, où nous considérerons aussi quelques problèmes, liés étroitement à la dissociation des substances dissoutes et à l'association des dissolvants; principalement les modifications de *l'allure* des courbes de fusion et de celles d'évaporation par l'anomalité des deux composantes du mélange binaire.

## DEUXIÈME PARTIE.

### THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES, QUAND UNE COMBINAISON PEUT SE FORMER.

#### § 1. La valeur du potentiel thermodynamique total.

Supposons qu'on a  $1 - x$  Gr. mol. de la première et  $x$  Gr. mol. de la seconde composante, et que  $y$  Gr. mol. des deux substances

<sup>1)</sup> Vois aussi Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 255—256 (1907), où j'ai répondu aux affirmations de M. BOSE.

$A$  et  $B$  ont formé la combinaison binaire  $AB$ . Alors nous aurons pour le potentiel total  $Z$ :

$$Z = (1 - x - y) (C_1 + RT \log c_1) + (x - y) (C_2 + RT \log c_2) + y (C_3 + RT \log c_3), \dots \quad (1)$$

où

$$c_1 = \frac{1 - x - y}{1 - y}; \quad c_2 = \frac{x - y}{1 - y}; \quad c_3 = \frac{y}{1 - y}, \dots \quad (2)$$

puisque  $\Sigma n_i = (1 - x - y) + (x - y) + y = 1 - y$ .

Mais en vertu de l'équilibre de dissociation de la combinaison on aura:

$$\mu_1 + \mu_2 - \mu_3 = 0,$$

c.-à-d.

$$(C_1 + RT \log c_1) + (C_2 + RT \log c_2) - (C_3 + RT \log c_3) = 0, \dots \quad (3)$$

où  $\mu_i = C_i + RT \log c_i$ , etc. sont les potentiels moléculaires des trois substances. [Les grandeurs  $C_i$  etc seront des fonctions de la température (et de la pression) seulement, lorsque nous supposons que les substances se trouvent dans l'état gazeux, ou bien dans l'état de mélanges liquides ou solides *idéals*, c.-à-d. qu'il n'y a point d'influence mutuelle des composantes].

L'expression (1) se simplifiera donc considérablement, et l'on peut écrire, en remplaçant  $c_1$  et  $c_2$  par leurs valeurs, données par (2):

$$Z = (1 - x) \left( C_1 + RT \log \frac{1 - x - y}{1 - y} \right) + x \left( C_2 + RT \log \frac{x - y}{1 - y} \right), \dots \quad (1^a)$$

où la grandeur  $y$  sera déterminé par (3), c.-à-d. par

$$RT \log \frac{c_1 c_2}{c_3} = C_3 - C_1 - C_2 = RT \log K,$$

lorsque  $K$  représente la soidisante „constante” de la dissociation. Cette constante sera donc une fonction de la température (et de la pression) seulement et ne contiendra plus les grandeurs  $x$  et  $y$  dans le cas de gaz ou de mélanges liquides (ou solides) idéals. L'équation (3) peut donc être remplacée par la relation bienconnue

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = K, \dots \dots \dots \quad (3^a)$$

ou bien, en vertu de (2), par

$$\frac{(1 - x - y)(x - y)}{y(1 - y)} = K \dots \dots \dots \quad (3^b)$$

Lorsque la combinaison ne présente *aucune dissociation* (cas limite purement théorique), la grandeur  $K$  sera  $= 0$ , donc  $C_3 - C_1 - C_2 = -\infty$ . Il s'ensuit immédiatement que  $C_3 = -\infty$ , puisque  $C_1$  et  $C_2$  auront des valeurs finies. Et  $\mu_3 = C_3 + RT \log c_3$  sera par suite également  $= -\infty$ ,  $c_3$  étant  $= 1$  pour  $x = 1/2$ , donc  $RT \log c_3 = 0$ , quand il n'y a point de dissociation.

Nous avons donc le résultat, d'ailleurs évident:

*Quand le degré de dissociation de la combinaison est absolument  $= 0$ , le potentiel moléculaire  $\mu_3$  de cette combinaison sera  $= -\infty$ .*

C'est cette circonstance cardinale que M. RUER n'a pas pris en considération dans son Mémoire récent sur les combinaisons binaires<sup>1)</sup>, par quoi il a été séduit de représenter l'allure de la fonction  $Z$  dans sa figure sur le page 358 d'une manière tout-à-fait erronée (voir notre figure 7). Il en tire la conséquence tout-à-fait absurde qu'il y aura *toujours* une *démixtion* en deux phases de composition différente, représentées par les points  $a$  et  $b$ !

S'il avait pris en considération

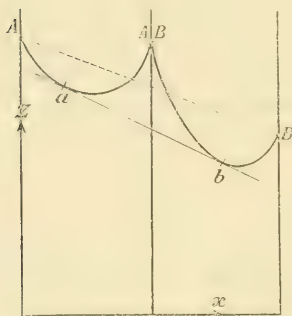


Fig. 7 (impossible).

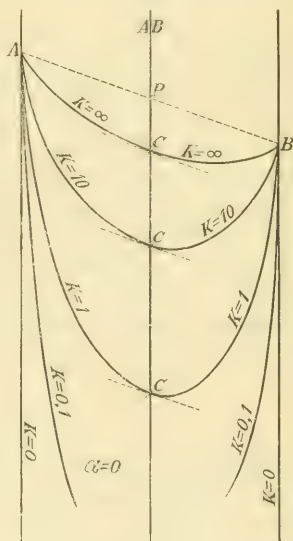


Fig. 8.

pour un seul moment le fait qu'une *démixtion n'est pas possible* dans le cas de gaz et de mélanges liquides (ou solides) *idéals*, M. RUER aurait supprimé sa figure et sa conclusion déconcertante.

L'allure exacte est donné par les figures suivantes, combinées

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, pag. 357—373.

en une seule figure résumante (Fig. 8), où j'ai représenté la courbe  $Z=f(x)$  pour  $K=\infty$  (dissociation complète) et deux valeurs de  $K$  intermédiaires (p. e.  $K=10$  et  $K=1$ ). La représentation dans le cas  $K=0,1$  a été restée inachevée, parce que la valeur de  $Z$  pour  $x=1/2$  est déjà par beaucoup inférieure à celle de  $A$  ou de  $B$ , tandis que la courbe  $Z=f(x)$  dans le cas  $K=0$  coïncide avec les axes verticales  $x=0$  et  $x=1$ , la valeur de  $Z$  étant  $=-\infty$ .

Comme on voit bien, il n'y a maintenant aucune nécessité d'une démixture quelconque.

Une telle démixture *peut* se présenter, lorsque le mélange se trouve dans l'état *liquide* ou *solide*, mais alors les grandeurs  $C_1$

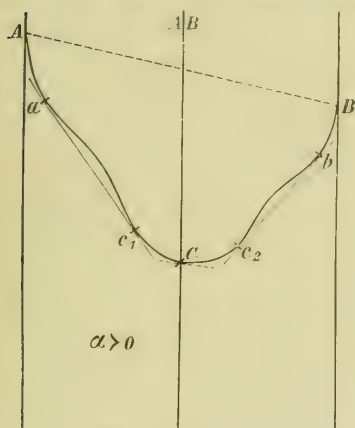


FIG. 9.

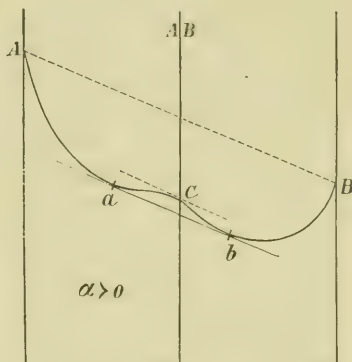


FIG. 10.

et  $C_2$  renfermeront encore des termes avec  $\alpha x^2$  et  $\alpha(1-x)^2$ , où  $\alpha$  représente une grandeur, dont la valeur est une mesure pour l'influence mutuelle des deux composantes. Nous reviendrons bientôt sur ce sujet important, nous contentant pour le moment de donner dans les figg 9 et 10 les possibilités que nous discuterons amplement dans les paragraphes suivants.

Ces deux possibilités — c-à-d qu'il se présente *deux* domaines de démixture *distinctes*  $a-c_1$  et  $b-c_1$ , ou bien *un seul* domaine de démixture  $a-b$ , — auront une condition de transition, que nous déduirons théoriquement dans le § 5.

On ne peut répéter trop souvent, qu'il n'est *aucunement* permis d'attribuer aux grandeurs déterminantes d'une combinaison des valeurs,

qui sont indépendantes du degré de dissociation (donné par  $K$ ) de cette combinaison.

Car toutes ces grandeurs sont liées entre elles par des relations diverses, et nous avons vu p. e. tout-à-l'heure, que si  $K$  aurait la valeur-limite 0, c.-à-d. qu'il n'y aurait aucune trace de dissociation, la valeur de  $\mu_3$  sera tout-à-fait déterminée par cette constance et sera  $-\infty$ . Et également dans les cas intermédiaires les valeurs de  $\mu_3$  et de  $Z$  pour  $x = 1/2$  seront — en vertu de la relation (3) — toujours entièrement déterminées par la valeur de  $K$ , quand les valeurs de  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont données.

Avec les valeurs connues de  $\mu_1$  et  $\mu_2$ ,  $a_1$  et  $a_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$  pour les deux composantes on pourra donc construire la totalité de la conduite des mélanges différents de ces composantes, depuis  $x=0$  jusqu'à  $x=1$ , — lorsqu'on connaît la valeur de la constante  $K$  de la dissociation de la combinaison qui peut se former, et en outre les valeurs de  $a_3$  et  $b_3$  de cette combinaison, où  $a$  et  $b$  sont les grandeurs bienconnues de l'équation d'état.

Pour justifier maintenant quelques détails de l'allure des courbes  $Z=f(x)$  pour des valeurs différentes de  $K$  (Fig. 8), nous déterminerons en premier lieu la valeur de  $Z$  pour  $x = 1/2$  (le point C).

L'équation (1<sup>a</sup>) donnera tout de suite:

$$Z_{x=1/2} = 1/2 (C_1 + C_2) + 1/2 RT \log \frac{(1-x-y)(x-y)}{(1-y)^2},$$

ou bien d'après (3<sup>b</sup>):

$$Z_{1/2} = 1/2 (C_1 + C_2) + 1/2 RT \log K \frac{y}{1-y}.$$

D'ailleurs (3<sup>b</sup>) donnera pour  $x = 1/2$ :

$$(1/2 - y)^2 = Ky(1-y),$$

c.-à-d. avec  $y = 1/2 - z$ :

$$z^2 = K(1/4 - z^2),$$

d'où l'on obtient  $z^2 = \frac{1}{4} \frac{K}{K+1}$ , par conséquent:

$$z = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{K+1}} ; \quad y = \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{\frac{K}{K+1}} \right).$$

Pour  $\frac{y}{1-y}$  on trouvera donc:

$$\frac{y}{1-y} = \frac{\sqrt{K+1} - \sqrt{K}}{\sqrt{K+1} + \sqrt{K}} = (\sqrt{K+1} - \sqrt{K})^2,$$

et l'expression pour  $Z_{1/2}$  deviendra :

$$Z_{1/2} = \frac{1}{2}(C_1 + C_2) + RT \log [\sqrt{K}(\sqrt{K+1} - \sqrt{K})] \dots (4)$$

Puisque les équations (1<sup>a</sup>) et (3<sup>b</sup>) sont tout-à-fait générales, la relation (4) tiendra vrai quelque que soit l'état particulière du mélange (gazeux, liquide ou solide) et quelque que soit l'influence mutuelle des deux composantes, comprise dans les grandeurs  $C_1$ ,  $C_2$  et  $K$ .

Lorsque  $K=0$  (aucune dissociation), on aura  $\sqrt{K+1} - \sqrt{K}=1$ , donc

$$Z_{1/2} = \frac{1}{2}(C_1 + C_2) + RT \log \sqrt{K} = -\infty \quad (K=0) \dots (4^a)$$

Et lorsque  $K=\infty$  (dissociation totale), on trouvera :

$$\sqrt{K+1} - \sqrt{K} = \sqrt{K} \left( \sqrt{1 + \frac{1}{K}} - 1 \right) = \sqrt{K} \times \frac{1}{2K} = \frac{1}{2\sqrt{K}},$$

donc

$$\sqrt{K}(\sqrt{K+1} - \sqrt{K}) = \frac{1}{2},$$

et par suite :

$$Z_{1/2} = \frac{1}{2}(C_1 + C_2) + RT \log \frac{1}{2} \quad (K=\infty) \dots (4^b)$$

*Remarque.* Quand il n'y a point d'influence mutuelle des deux composantes, les valeurs de  $C_1$  et  $C_2$  seront indépendantes de  $x$ , de sorte que ces valeurs seront les mêmes pour  $x=\frac{1}{2}$  que pour  $x=0$ , resp.  $x=1$ . Le point  $P$  dans la figure 8 donnera alors la valeur de  $\frac{1}{2}(C_1 + C_2)$  pour  $x=\frac{1}{2}$ , et la distance  $PC$  représentera la valeur de  $Z_{1/2} - \frac{1}{2}(C_1 + C_2)$ , donc de

$$RT \log [\sqrt{K}(\sqrt{K+1} - \sqrt{K})].$$

Cette valeur variera depuis  $-\infty$  pour  $K=0$  jusqu'à  $-RT \log 2$  pour  $K=\infty$ .

La valeur  $-RT \log 2$  pour  $K=\infty$  n'est autre chose que l'abaissement de la valeur du potentiel total de quantités égales des deux substances après la mixtion, en vertu du soidisant „*paradoxe de Gibbs*”. Car avant le mélange on a  $Z = \frac{1}{2}(C_1 + C_2)$ . Et après le mélange  $Z$  sera  $= \frac{1}{2}(C_1 + C_2) + \frac{1}{2}RT \log \frac{1}{2} + \frac{1}{2}RT \log \frac{1}{2} = \frac{1}{2}(C_1 + C_2) + RT \log \frac{1}{2}$ . On n'aura dans ce cas que les seules composantes, sans qu'aucune combinaison intervienne.

En second lieu nous voulons calculer la valeur générale de  $\frac{\partial Z}{\partial x}$ , exprimée en  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $K$ ,  $x$  et  $y$ , pour déduire ensuite les valeurs particulières de  $\frac{\partial Z}{\partial x}$  pour  $x=0$ ,  $x=1$  et  $x=1/2$ . Dans ce calcul nous supposons  $K$  indépendant de  $x$  et  $y$ ; en d'autres termes, nous supposons qu'il n'y aura pas d'influence mutuelle des deux composantes. On aura alors, en différentiant (1<sup>a</sup>) d'après  $x$ :

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = (-C_1 + C_2) - RT \log \frac{1-x-y}{1-y} + RT \log \frac{x-y}{1-y} + \\ + RT \left[ (1-x) \frac{\partial}{\partial x} \log \frac{1-x-y}{1-y} + x \frac{\partial}{\partial x} \log \frac{x-y}{1-y} \right],$$

ou bien

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = (-C_1 + C_2) + RT \log \frac{x-y}{1-x-y} + RT \left[ (1-x) \left[ \frac{-1 - \frac{dy}{dx}}{1-x-y} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\frac{dy}{dx}}{1-y} \right] + x \left[ \frac{1 - \frac{dy}{dx}}{x-y} + \frac{\frac{dy}{dx}}{1-y} \right] \right].$$

Pour l'expression entre [ ] on peut écrire:

$$\left( -\frac{1-x}{1-x-y} + \frac{x}{x-y} \right) + \left( -\frac{1-x}{1-x-y} - \frac{x}{x-y} + \frac{1}{1-y} \right) \frac{dy}{dx},$$

ou

$$\frac{(1-2x)y}{(1-x-y)(x-y)} - \frac{x(1-x)(1-2y)}{(1-x-y)(x-y)(1-y)} \frac{dy}{dx}.$$

Il faudra donc déterminer la valeur de  $\frac{dy}{dx}$ . Or, la relation (3<sup>b</sup>), c.-à-d.

$$(1-x-y)(x-y) = Ky(1-y),$$

ou bien

$$y(1-y) = \frac{x(1-x)}{K+1} \dots \dots \dots (3c)$$

donnera tout de suite:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{K+1} \frac{1-2x}{1-2y} \dots \dots \dots (5)$$

Nous aurons par conséquent pour l'expression entre [ ] :

$$\frac{(1-2x)y}{(1-x-y)(x-y)} - \frac{1}{K+1} \frac{x(1-x)(1-2x)}{(1-x-y)(x-y)(1-y)},$$

c.-à-d., en remplaçant  $(1-x-y)(x-y)$  par  $Ky(1-y)$  :

$$\frac{1-2x}{K(1-y)} - \frac{1}{K+1} \frac{x(1-x)(1-2x)}{Ky(1-y)^2},$$

ou bien

$$\frac{1}{K} \frac{1-2x}{1-y} \left[ 1 - \frac{1}{K+1} \frac{x(1-x)}{y(1-y)} \right].$$

Mais cela sera = 0 en vertu de (3<sup>c</sup>), de sorte que nous pouvons écrire pour  $\frac{\partial Z}{\partial x}$  :

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = (-C_1 + C_2) + RT \log \frac{x-y}{1-x-y} \dots \dots \dots (6)$$

Pour  $x=0$  ( $y=0$ ) on aura donc :

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_0 = (-C_1 + C_2) + RT \log (x-y) = -\infty, \dots (6^a)$$

c.-à-d. la courbe  $Z=f(x)$  touchera toujours l'axe  $x=0$  dans le point A (fig. 8), et cela indépendant de la valeur de K.

De même cette courbe touchera l'axe  $x=1$  dans le point B, car pour  $x=1$  ( $y=0$ ) on aura maintenant :

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_1 = (-C_1 + C_2) - RT \log (1-x-y) = +\infty \dots (6^b)$$

Pour  $x=1/2$  on aura  $\frac{x-y}{1-x-y} = \frac{1/2-y}{1/2-y} = 1$ , donc  $\log \frac{x-y}{1-x-y} = 0$ , et nous aurons simplement :

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{1/2} = -C_1 + C_2, \dots \dots \dots (6^c)$$

c.-à-d. :

Pour  $x=1/2$  la tangente dans le point C sera toujours (Fig. 8) parallèle à la droite AB, indépendante de la valeur de K.

Les relations (6<sup>a</sup>) et (6<sup>b</sup>) tiendront vrai également chez les

mélanges *non-idéales*. Car lorsque les deux composantes s'influencent mutuellement, de sorte qu'il peut se présenter des domaines de démixtion, l'expression (6) contiendra encore un terme  $-\frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} + \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}$ . Car  $\frac{\partial Z}{\partial x} = -\mu_1 + \mu_2$  (comp. (b) dans la note sur la page 314), où  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont donnés par les expressions (12') et (13') sur la page 313. Or, ce terme étant toujours *fini*,  $\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_0$  et  $\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_1$  resteront  $= -\infty$ , resp.  $+\infty$  pour  $x=0$  et  $1$ .

De même lorsque  $Ab$  (p. 313) n'est pas  $=0$ , de sorte que les expressions (12') et (13') devraient être remplacées par (12) et (13).

Quant à la relation (6c), celle-ci contiendra en général encore un terme avec  $\alpha$ , puisque pour  $x=1/2$  les termes avec  $\alpha$  dans (12) et (13) disparaîtront dans l'expression  $-\mu_1 + \mu_2$  seulement dans le cas que  $Ab=0$  et  $b_1=b_2$ . La tangente dans le point  $C$  ne sera donc pas exactement parallèle à la droite  $AB$  lorsque  $\alpha$  n'est pas  $=0$ .

## § 2. L'expression générale pour la dissociation de la combinaison.

Nous voulons déduire maintenant en premier lieu une expression plus précise pour la constante de dissociation  $K$  de la combinaison.

Lorsque nous avons en général  $1-x-\nu_1 y$  Gr. mol. de la composante  $A$ ,  $x-\nu_2 y$  Gr. mol. de la composante  $B$ , et  $y$  Gr. mol. de la combinaison  $A_{\nu_1} B_{\nu_2}$ , la relation (b) sur la page 236 deviendra :

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -\nu_1 \frac{\partial f}{\partial n_1} - \nu_2 \frac{\partial f}{\partial n_2} + \frac{\partial f}{\partial n_3},$$

de sorte que nous pourrons écrire, au lieu de l'équation

$$(r_1 C_1 + r_2 C_2 - C_3) - \left[ r_1 \frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + r_2 \frac{\partial \Omega'}{\partial n_2} - \frac{\partial \Omega'}{\partial n_3} \right] + RT(\nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 - \log c_3) = 0,$$

l'équation

$$(r_1 C_1 + r_2 C_2 - C_3) + \frac{\partial \Omega'}{\partial y} + RT \log \frac{c_1^{r_1} c_2^{r_2}}{c_3} = 0, \dots (a)$$

où

$$\Omega' = \Sigma n_1 . RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} + \frac{a}{v} - pv.$$

Pour la grandeur  $a$  nous aurons :

$$a = (n_1 \vee a_1 + n_2 \vee a_2 + n_3 \vee a_3)^2,$$

si l'on admet les relations de BERTHELOT, c.-à-d.  $a_{12} = \vee a_1 a_2$ ,  
 $a_{13} = \vee a_1 a_3$ ,  $a_{23} = \vee a_2 a_3$ .

On aura donc :

$$a = [(1-x-y) \vee a_1 + (x-y) \vee a_2 + y \vee a_3]^2,$$

ou bien

$$a = [(1-x) \vee a_1 + x \vee a_2 - y (\nu_1 \vee a_1 + \nu_2 \vee a_2 - \vee a_3)]^2.$$

Avec

$$\nu_1 \vee a_1 + \nu_2 \vee a_2 - \vee a_3 = Aa$$

cela devient par suite :

$$a = ((1-x) \vee a_1 + x \vee a_2 - y Aa)^2.$$

En supposant maintenant  $Aa = 0$ , ce qui veut dire qu'il n'y aura point de changement („contraction”) de l'attraction moléculaire lorsque la combinaison se dissocie, nous pourrions écrire simplement :

$$a = ((1-x) \vee a_1 + x \vee a_2)^2, \dots \dots \dots (7)$$

indépendant de  $y$ .

La supposition  $Aa = 0$  est certainement fort plausible, car les attractions mutuelles de p.e. 2 Gr. mol. de la première composante et de 3 Gr. mol. de la seconde composante ne seront pas modifiées quand les molécules de ces deux composantes ne sont plus isolées, mais se trouvent réunies dans la combinaison  $A_2 B_3$ .

De même nous obtiendrons pour la grandeur  $b = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3$  :

$$b = (1-x) b_1 + x b_2 - y Ab, \dots \dots \dots (8)$$

où

$$\nu_1 b_1 - \nu_2 b_2 - b_3 = Ab$$

ne sera pas en général  $= 0$ . On peut s'attendre toujours à quelque changement (contraction) du volume moléculaire.

Dans la différentiation  $\frac{\partial \Omega'}{\partial y}$  on peut donc regarder  $a$  comme constant par rapport à  $y$ , et nous aurons (comp. page 238) :

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial y} = -(\nu_1 + \nu_2 - 1)RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} + (\nu_1 + \nu_2 - 1)RT + \frac{\Sigma n_1 \cdot RT}{v-b} \Delta b, \quad (b)$$

puisque  $\Sigma n_1 = 1 - (\nu_1 + \nu_2 - 1)y$  et  $\frac{\partial b}{\partial y} = -\Delta b$ , tandis que les termes avec  $\frac{\partial v}{\partial y}$  disparaîtront. En remplaçant  $\frac{\Sigma n_1}{v-b}$  par sa valeur  $\frac{p + a/v^2}{RT}$ , la relation (a) peut s'écrire maintenant:

$$\log \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}}{c_3} = \left[ (-\nu_1 C_1 - \nu_2 C_2 + C_3) + \Theta RT \log \frac{RT}{p + a/v^2} - \Theta RT - (p + a/v^2) \Delta b \right] : RT,$$

où  $\Theta = \nu_1 + \nu_2 - 1$ .

Avec

$$\frac{-\nu_1 C_1 - \nu_2 C_2 + C_3}{RT} + \Theta \log RT - \Theta = \log K'$$

cela devient:

$$\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}}{c_3} = \frac{K'}{(p + a/v^2)^\Theta} e^{-\frac{p + a/v^2}{RT} \Delta b}, \dots \dots \dots (9)$$

tout-à-fait analogue à l'équation (5) sur la page 239.

Pour  $K'$  nous trouverons, en remplaçant les grandeurs  $C_1, C_2$  et  $C_3$  par leurs valeurs (voir p. 239):

$$K' = c T^{\gamma + \Theta} e^{-\frac{q_0}{RT}}, \dots \dots \dots (10)$$

où maintenant  $[\Sigma (\nu_1 k_1) = \nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 - k_3; \text{ etc.}]$ :

$$\left. \begin{aligned} \log c &= -\frac{1}{R} \Sigma (\nu_1 k_1) + \frac{1}{R} \Sigma (\nu_1 (s_1)_0) + \Theta \log R - \Theta \\ \gamma &= \frac{1}{R} \Sigma (\nu_1 k_1) ; \quad q_0 = \Sigma (\nu_1 (e_1)_0) ; \quad \Theta = \Sigma \nu_1 = \nu_1 + \nu_2 - 1 \end{aligned} \right\}.$$

Les équations (7) et (8) combinées donnent finalement:

$$\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}}{c_3} = c T^{\gamma + \Theta} e^{-\frac{q_0}{RT}} (p + a/v^2)^{-\Theta} e^{-\frac{p + a/v^2}{RT} \Delta b} = K. \quad (11)$$

Pour l'état gazeux le second membre devient simplement  $c T^{\gamma + \Theta} e^{-\frac{q_0}{RT}} p^{-\Theta}$ , la formule bienconnue de GIBBS.

Pour l'état liquide et solide on aura dans le cas particulier que

$Ab=0$  et  $\omega=1$  (la combinaison est  $AB$ , et la dissociation n'engendre pas de changement de volume), en remplaçant  $v$  par  $b$ :

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = \frac{(1-x-y)(x-y)}{y(1-y)} = c T^{\gamma+1} e^{-\frac{q_0}{RT}} \times \left(\frac{a}{b^2}\right)^{-1} = K, \quad (11a)$$

où  $K$  sera par suite encore une fonction de  $x$  par les grandeurs  $a$  et  $b$ . Seulement dans le cas que les pressions critiques des composantes ne diffèrent que très peu, on pourra regarder  $K$  comme indépendant de  $x$ .

### § 3. Les domaines de démixtion, et les relations pour la connodale et la spinodale.

Lorsque la phase homogène (liquide ou solide) se partage en deux phases séparées, l'équation de la connodale  $T=f(x)$  du domaine de démixtion (du pli sur la surface  $\mathcal{V}$ ) peut être trouvée des relations suivantes:

$$(\mu_1)_a = (\mu_1)_b ; \quad (\mu_2)_a = (\mu_2)_b, \dots \dots \dots (a)$$

où  $a$  et  $b$  désignent les deux phases différentes. En vertu des relations

$$(\mu_1 + \mu_2 - \mu_3)_a = 0 ; \quad (\mu_1 + \mu_2 - \mu_3)_b = 0, \dots \dots (b)$$

c.-à-d. des relations pour la dissociation de la combinaison  $AB$  (nous supposons dans la suite  $\nu_1 = \nu_2 = 1$ ), nous aurons alors également:

$$(\mu_3)_a = (\mu_3)_b,$$

de sorte que les deux composantes et la combinaison se trouveront toutes les trois en équilibre entre les deux phases.

Les relations (a) donneront  $x_a$  et  $x_b$  en fonction de  $T$ , les grandeurs  $y_a$  et  $y_b$  pouvant être éliminées au moyen des relations (b).

Il faudra donc connaître les expressions exactes pour  $\mu_1$  et  $\mu_2$ .

Pour

$$\mu_1 = C_1 - \frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + RT \log c_1$$

on trouvera avec l'expression connue pour  $\Omega'$  (comp. p. 238):

$$\mu_1 = C_1 - \left[ RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} - RT - \frac{\Sigma n_1 \cdot RT}{v-b} \frac{\partial b}{\partial n_1} + \frac{1}{v} \frac{\partial a}{\partial n_1} \right] + RT \log c_1,$$

où

$$C_1 = -k_1 T (\log T - 1) + [(e_1)_0 - T(s_1)_0].$$

Les termes avec  $\frac{\partial v}{\partial n_1}$  disparaîtront en vertu de l'équation d'état.

Et comme  $\frac{\partial b}{\partial n_1} = b_1$ ,  $\frac{\partial a}{\partial n_1} = 2 \vee a \cdot \vee a_1$ , on aura :

$$\mu_1 = C_1 + RT - RT \log \frac{RT}{p + a/v^2} + (p + a/v^2) b_1 - \frac{2 \vee a}{v} \vee a_1 + RT \log c_1,$$

ou bien

$$\mu_1 = (C_1 + RT - RT \log RT) + RT \log \frac{a}{b^2} + \left( \frac{a}{b^2} b_1 - \frac{2 \vee a}{b} \vee a_1 \right) + RT \log c_1,$$

en remplaçant  $v$  par  $b$ , tandis que  $p$  est omis auprès de  $a/v^2$ .

D'ailleurs nous aurons :

$$\begin{aligned} \frac{a}{b^2} b_1 - \frac{2 \vee a}{b} \vee a_1 &= \frac{\vee a}{b^2} (b_1 \vee a - 2 b \vee a_1) = \\ &= \frac{b_1 \vee a (b_1 \vee a - 2 b \vee a_1) + a_1 b^2}{b_1 b^2} - \frac{a_1}{b_1} \\ &= \frac{(b_1 \vee a - b \vee a_1)^2}{b_1 b^2} - \frac{a_1}{b_1}. \end{aligned}$$

Or, on peut écrire d'après (7) et (8) :

$$\begin{aligned} b_1 \vee a - b \vee a_1 &= [(1-x) b_1 \vee a_1 + x b_1 \vee a_2] - [(1-x) b_1 \vee a_1 + \\ &\quad + x b_2 \vee a_1 - y \mathcal{A} b \cdot \vee a_1] \\ &= x (b_1 \vee a_2 - b_2 \vee a_1) + y \mathcal{A} b \cdot \vee a_1. \end{aligned}$$

On trouvera donc pour  $\mu_1$  :

$$\mu_1 = C_1' + RT \log \frac{a}{b^2} + \frac{[x(b_1 \vee a_2 - b_2 \vee a_1) + y \mathcal{A} b \cdot \vee a_1]^2}{b_1 [(1-x) b_1 + x b_2 y \mathcal{A} b]^2} + RT \log c_1, \quad (12)$$

$$\text{où } C_1' = C_1 + RT - RT \log RT - \frac{a_1}{b_1}.$$

En supposant  $\mathcal{A} b = 0$ , et en négligeant la faible variabilité de  $RT \log \frac{a}{b^2}$  avec  $x$  auprès de celle de  $\frac{a}{b}$  (donnée par le troisième terme du second membre de (12)), nous aurons donc approximativement :

$$\mu_1 = C_1'' + \frac{(b_1 \vee a_2 - b_2 \vee a_1)^2 x^2}{b_1^3 (1 + r x)^2} + RT \log \frac{1 - x - y}{1 - y},$$

lorsque  $C_1'' = C_1' + RT \log \frac{a}{b^2}$  et  $r = \frac{b_2 - b_1}{b_1}$ .

Avec

$$\frac{(b_1 \vee a_2 - b_2 \vee a_1)^2}{b_1^3} = \alpha$$

on trouvera par suite :

$$\mu_1 = C_1'' + \frac{\alpha x^2}{(1 + rx)^2} + RT \log \frac{1-x-y}{1-y} \dots \dots (12^a)$$

Le terme avec  $\alpha x^2$  possède donc la même forme que dans le cas d'un mélange de deux composantes qui ne se combinent pas. On comprendra que c'est seulement le cas, quand on peut négliger la valeur de  $Ab$ .

Pour  $\mu_2$  nous trouverons de même :

$$\mu_2 = C_2' + RT \log \frac{a}{b^2} + \frac{[(1-x)(b_2 \vee a_1 - b_1 \vee a_2) + y Ab \vee a_2]^2}{b_2 [(1-x)b_1 + xb_2 - y Ab]^2} + RT \log c_2, \dots (13)$$

$$\text{où } C_2' = C_2 + RT - RT \log RT - \frac{a_2}{b_2}.$$

Cela deviendra avec  $Ab = 0$  :

$$\mu_2 = C_2'' + \frac{\alpha (1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} + RT \log \frac{x-y}{1-y}, \dots (13^a)$$

lorsque  $C_2'' = C_2' + RT \log \frac{a}{b^2}$ , tandis que  $1+r = \frac{b_2}{b_1}$ .

Les relations (a) deviendront maintenant :

$$\frac{\alpha}{RT} \left[ \frac{x_a^2}{(1+rx_a)^2} - \frac{x_b^2}{(1+rx_b)^2} \right] = \log \left[ \left( \frac{1-x-y}{1-y} \right)_b : \left( \frac{1-x-y}{1-y} \right)_a \right] \dots (14)$$

$$\frac{\alpha}{RT} \frac{1}{1+r} \left[ \frac{(1-x_a)^2}{(1+rx_a)^2} - \frac{(1-x_b)^2}{(1+rx_b)^2} \right] = \log \left[ \left( \frac{x-y}{1-y} \right)_b : \left( \frac{x-y}{1-y} \right)_a \right]$$

où la grandeur  $y$  sera donnée par  $11^a$ , c.-à-d. par

$$\frac{(1-x-y)(x-y)}{y(1-y)} = K,$$

d'où résulte (comparer  $(3^b)$  et  $(3^c)$ ) :

$$y(1-y) = \frac{x(1-x)}{K+1}.$$

Les équations (14) détermineront, en connexion avec  $(11^a)$ , les fonctions

$$x_a = f_a(T) \quad ; \quad x_b = f_b(T),$$

c.-à-d. l'équation de la „connodale”.

Mais puisque ces fonctions dernières ne pourront jamais s'écrire dans une forme *explicite*, et parce qu'aussi l'expression pour  $\frac{dT}{dx}$  deviendrait fort compliquée, nous préférons de déduire l'équation de la „spinodale”. Cette courbe dernière touchera la courbe connodale dans les points  $x=0$  et  $x=1$  ( $T=0$ ) et dans le point critique, et ne s'éloignera donc jamais beaucoup de la connodale. L'allure et les transformations successives de la spinodale nous fourniront donc également une idée assez exacte de l'allure et des transformations de la courbe connodale.

La spinodale est donnée par l'équation bienconnue

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} = 0 \quad . . . . . (a)$$

Mais comme

$$\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = Z - x \frac{dZ^1}{dx}, \quad . . . . . (b)$$

on aura :

$$\frac{d^2 Z}{dx^2} = - \frac{1}{x} \frac{d\mu_1}{dx}, \quad . . . . . (c)$$

où les différentiations  $\frac{d}{dx}$  désignent des différentiations *totales* par rapport à  $x$ , savoir  $\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{dy}{dx}$ . Car seulement dans ce cas on

<sup>1)</sup> En effet, nous aurons en général :

$$\begin{aligned} Z = n_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial Z}{\partial n_2} + n_3 \frac{\partial Z}{\partial n_3} &= (1-x-y) \mu_1 + (x-y) \mu_2 + y \mu_3 = \\ &= (1-x) \mu_1 + x \mu_2 \quad . . . (a) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial Z}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial x} + \frac{\partial Z}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial x} = -\mu_1 + \mu_2, \quad . . . . . (b)$$

donc 
$$\mu_1 = Z - x \frac{\partial Z}{\partial x} \quad ; \quad \mu_2 = Z + (1-x) \frac{\partial Z}{\partial x}.$$

Mais puisque  $\frac{dZ}{dx} = \frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial Z}{\partial y} \frac{dy}{dx} = \frac{\partial Z}{\partial x}$ , étant  $\frac{\partial Z}{\partial y} = 0$  en vertu de l'équilibre de dissociation, on aura aussi :

$$\mu_1 = Z - x \frac{dZ}{dx} \quad ; \quad \mu_2 = Z + (1-x) \frac{dZ}{dx}.$$

peut différentier (b) par rapport à  $x$ , puisque cette équation ne tiendra vrai que dans le cas d'équilibre de dissociation. Et cet équilibre passe seulement dans un nouvel état d'équilibre, lorsque la grandeur  $y$  varie avec  $x$ .

Quand nous nous bornons dans la suite au cas dit *symétrique*, c.-à-d.  $b_1 = b_2$ , de sorte que la grandeur  $r$  devient  $= 0$ , l'équation (12<sup>a</sup>) devient simplement:

$$\mu_1 = C_1'' + \alpha x^2 + RT \log \frac{1-x-y}{1-y}.$$

Il s'ensuit:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dx} &= 2\alpha x - RT \left[ \frac{1}{1-x-y} \left( 1 + \frac{dy}{dx} \right) - \frac{1}{1-y} \frac{dy}{dx} \right] \\ &= 2\alpha x - RT \left[ \frac{1}{1-x-y} + \frac{x}{(1-x-y)(1-y)} \frac{dy}{dx} \right]. \end{aligned}$$

Mais nous avons d'après (5):

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{K+1} \frac{1-2x}{1-2y},$$

de sorte que l'on obtient:

$$\frac{d\mu_1}{dx} = 2\alpha x - RT \left[ \frac{1}{1-x-y} + \frac{1}{K+1} \frac{1-2x}{1-2y} \frac{x}{(1-x-y)(1-y)} \right].$$

Cela donnera donc pour  $\frac{d^2Z}{dx^2}$ :

$$\frac{d^2Z}{dx^2} = -\frac{1}{x} \frac{d\mu_1}{dx} = \frac{RT}{x(1-x-y)} \left[ 1 + \frac{1}{K+1} \frac{1-2x}{1-2y} \frac{x}{1-y} \right] - 2\alpha. \quad (15)$$

Cette expression s'annulera quand

$$RT = \frac{2\alpha x(1-x-y)}{1 + \frac{1}{K+1} \frac{1-2x}{1-2y} \frac{x}{1-y}}.$$

Mais en vertu de (3<sup>c</sup>) on peut remplacer  $\frac{1}{K+1}$  par  $\frac{y(1-y)}{x(1-x)}$ , et nous obtiendrons:

$$RT = \frac{2\alpha x(1-x-y)}{1 + \frac{y}{1-x} \frac{1-2x}{1-2y}} = \frac{2\alpha x(1-x)(1-2y)(1-x-y)}{(1-x)(1-2y) + y(1-2x)},$$

donc

$$\underline{RT = 2\alpha x(1-x)(1-2y)}, \dots \dots \dots (16)$$

l'équation cherchée de la spinodale dans le cas  $Ab=0$  et  $b_1=b_2$ .

Il ne sera pas difficile d'exprimer  $T$  tout-à-fait en  $x$ . Car il s'ensuit de (3<sup>c</sup>):

$$(1-2y)^2 = 1 - 4y(1-y) = 1 - \frac{4}{K+1}x(1-x),$$

de sorte que nous obtenons ( $R=2$ ):

$$T = \alpha x(1-x) \sqrt{1 - \frac{4}{K+1}x(1-x)},$$

par suite, en posant  $x(1-x)=z$ :

$$T = \alpha z \sqrt{1 - \frac{4z}{K+1}} \dots \dots \dots (16^a)$$

L'expression pour  $\frac{dT}{dz}$  peut être déduite immédiatement de (16<sup>a</sup>).  
En effet, la relation

$$T^2 = \alpha^2 \left( z^2 - \frac{4z^3}{K+1} \right)$$

donne:

$$2T \frac{dT}{dz} = \alpha^2 \left( 2z - \frac{12z^2}{K+1} + \frac{4z^3}{(K+1)^2} \frac{\partial K}{\partial T} \frac{dT}{dz} \right),$$

done

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\alpha^2 z \left( 1 - \frac{6z}{K+1} \right)}{T - \frac{2K}{(K+1)^2} \alpha^2 z^3 \frac{\partial \log K}{\partial T}}.$$

Mais

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2},$$

où  $Q$  représente la chaleur de dissociation de la combinaison; par suite:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\alpha^2 z}{T} \frac{1 - \frac{6z}{K+1}}{1 - \frac{K}{(K+1)^2} \alpha^2 z^3 \frac{Q}{T^3}},$$

done, en remplaçant d'après (16<sup>a</sup>)  $\frac{\alpha z}{T}$  par  $\left( 1 - \frac{4z}{K+1} \right)^{-1/2}$ :

$$\frac{dT}{dx} = \frac{(1-2x) \left(1 - \frac{6z}{K+1}\right) \alpha}{\left(1 - \frac{4z}{K+1}\right)^{1/2} \left[1 - \frac{K}{(K+1)^2} \left(1 - \frac{4z}{K+1}\right)^{-3/2} \frac{Q}{\alpha}\right]}, \quad (17)$$

puisque  $\frac{dT}{dx} = \frac{dT}{dz} \times \frac{dz}{dx} = \frac{dT}{dx} \times (1-2x)$ .

Les formules (16<sup>a</sup>) et (17) réunies déterminent entièrement l'allure de la spinodale des domaines de démixtion.

#### § 4. Discussion de l'allure de la spinodale.

##### Transformations successives des domaines de démixtion.<sup>1)</sup>

Lorsque la constante de dissociation  $K$  est relativement faible, l'allure de la spinodale, c.-à-d du domaine de démixtion, sera représentée par la fig. 11. Il y aura deux domaines séparés, l'un entre la composante  $A$  et la combinaison  $AB$ , l'autre entre  $B$  et  $AB$ . Les points  $M_1$  et  $M_2$  sont les points critiques de miscibilité; ils seront donnés par  $\frac{dT}{dx} = 0$ , c'est-à-dire d'après (17) et (16<sup>a</sup>) par

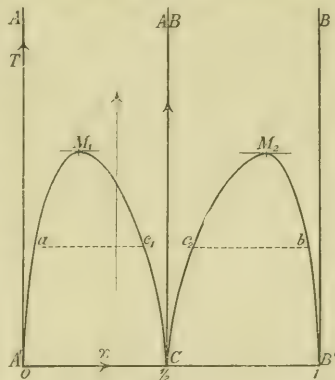


FIG. 11.

$$\left. \begin{aligned} z_c &= x_c (1 - x_c) = \frac{1}{6} (K+1) \\ T_c &= \alpha z_c \cdot \sqrt[1/3]{} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

Lorsque  $K=0$  [la combinaison ne se dissocie point du tout: cas limite théorique quand dans (11<sup>a</sup>)  $c=0$ ].  $x_c (1 - x_c)$  sera  $= \frac{1}{6}$ , donc  $x_c = \frac{1}{2} (1 \mp \sqrt[1/3]{}) = 0,21$  (et 0,79),  $T_c = \frac{1}{6} \alpha \sqrt[1/3]{} = 0,096 \alpha$ .

On voit que  $T_c$  deviendra  $=0$  quand  $\alpha=0$ , c.-à-d. les domaines de démixtion disparaîtront en même temps avec l'influence mutuelle des deux composantes. Dans la suite nous supposons toujours  $\alpha > 0$ .

<sup>1)</sup> Le contenu de ce paragraphe a été exposé déjà par moi dans l'assemblée de la section des sciences physiques et médicales de la Société Provinciale d'Utrecht, le 2 Juin 1908.

Il ne faut pas s'étonner du fait que pour  $K=0$   $x_c$  n'est pas  $= 1/4$ , c.-à-d. que le point critique  $M_1$  n'est pas situé au milieu de  $A$  et  $AB$ , car en supposant le cas *symétrique* ( $r=0$ ,  $b_1=b_2$ ) par rapport aux *composantes*  $A$  et  $B$ , on n'aura *pas* de symétrie entre  $A$  et  $AB$ , ou  $B$  et  $AB$ .

Quand la valeur de  $K$  devient plus grande, les points  $M_1$  et  $M_2$  s'approcheront de plus en plus de la droite  $AB$ , où  $x = 1/2$ , parce que  $x_c(1-x_c)$  s'accroît d'après (18) avec  $K$ . Quant à la valeur de  $T_c$ , celle-ci s'élèvera également (par  $z_c$ ) avec  $K$ .

Avec  $T=0$  correspondront *toujours* les valeurs  $x=0$  et  $1$ , et  $x=1/2$ , quelque que soit la valeur de  $K$ . Car en vertu de (16<sup>a</sup>)  $T$  deviendra  $=0$ , quand  $z=0$ , donc  $x=0$  ou  $1$ . Et comme pour  $T=0$  la valeur de  $K$  sera toujours  $=0$ , la valeur  $z=1/4$ , donc  $x=1/2$  satisfera également la relation (16<sup>a</sup>),  $1 - \frac{4z}{K+1}$  étant alors  $=0$ .

Les valeurs de  $\frac{dT}{dx}$  dans les points  $A'$  et  $B'$  ( $T=0$ ,  $x=0$  et  $1$ ) resteront *finies*, la formule (17) donnant alors ( $z=0$ ,  $K=0$ )  $\frac{dT}{dx} = \pm \alpha$ . Quant au point  $C$  ( $T=0$ ,  $x=1/2$ ), on y aura ( $z=1/4$ ,  $K=0$ )  $\frac{dT}{dx} = \mp 1/2 \alpha$ , donc également *fini*. Car dans le dénominateur de (17) le facteur  $1 - \frac{K}{(K+1)^2} \alpha^2 z^3 \frac{Q}{T^3}$  tendra à  $1$ , puis que  $K$  contient d'après (11<sup>a</sup>) un facteur *exponentiel*  $e^{-\frac{q_0}{RT}}$ , qui s'approchera plus rapidement de  $0$  qu'une puissance quelconque de  $T$ . D'ailleurs dans le numérateur de (17)  $1 - \frac{6z}{K+1}$  deviendra  $= 1 - 3/2 = -1/2$ ; tandis que la valeur de  $\frac{1-2x}{\left(1 - \frac{4z}{K+1}\right)^{1/2}} = \frac{1-2x}{1-2y}$ , où  $y=x=1/2$ , sera  $= +1$  lorsque  $x$  s'approche à  $1/2$  du côté de  $x < 1/2$ , et  $= -1$  quand  $x$  s'approche à  $1/2$  du côté de  $x > 1/2$ , la valeur de  $1-2y$  étant toujours *positive*, puisque  $y$  est  $< 1/2$  des deux côtés de  $x=1/2$ .

Il va de soi que les valeurs calculées pour  $\frac{dT}{dx}$  dans les points  $A'$ ,  $B'$  et  $C$  resteront les mêmes quelque que soit la valeur de  $c$ , parce que dans ces points  $K$  est toujours  $=0$ . Dans les figures suivantes on aura donc la même direction initiale des branches différentes de la spinodale.

Quand on fait subir par suite à la *combinaison pure* ( $x = \frac{1}{2}$ ) une élévation de température depuis  $T = 0$  jusqu'à  $T = \infty$ , cette combinaison parcourt la droite  $AB$  sans se partager en deux phases séparées — pourvu que les conditions de la fig. 11 soient remplies, c.-à-d. que la valeur de  $K$  n'est pas trop grande. Cette combinaison se *dissociera* dans la phase homogène (liquide ou bien solide) à mesure que la température s'élève. À  $T = \infty$ , la combinaison sera tout-à-fait dissociée.

Lorsqu'on opère de même avec une mélange de  $A$  et  $B$ , où p.e.  $x > 0 < \frac{1}{2}$ , on aura effectivement un mélange de  $A$  et  $AB$ , qui se partagera immédiatement en deux phases de composition différente (p.e.  $A'$  et  $C$ ,  $a$  et  $c_1$ , etc.). Dans ces deux phases distinctes la dissociation de la combinaison s'avancera de plus en plus; à une température suffisamment élevée on aura atteint la connode du domaine de démixtion, où l'une des deux phases disparaîtra tandis que l'autre subsistera; et dès lors nous n'aurons qu'une seule phase *homogène*, dans laquelle la combinaison se dissociera davantage quand la température s'élève.

Nous avons suffisamment élucidé maintenant la Fig. 11, et nous pouvons procéder plus loin.

Quand la dissociation de la combinaison est plus prononcée depuis les températures basses, c.-à-d. quand la valeur de la constante  $c$  dans (14<sup>a</sup>) est plus grande, on obtiendra, après avoir parcouru des stades intermédiaires, l'allure de la Fig. 12 avec *deux tangentes verticales* en  $D_1$  et  $E_1$  (resp.  $D_2$  et  $E_2$ ).

Il va de soi que ces tangentes verticales sont données par la relation

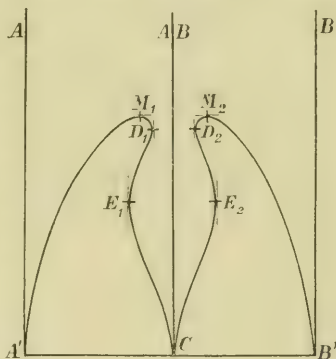


FIG. 12.

$$1 - \frac{K}{(K+1)^2} \left(1 - \frac{4z}{K+1}\right)^{-\frac{1}{2}} \frac{Q}{\alpha} = 0,$$

qui rend  $\frac{dT}{dx} = \infty$  d'après (17). Le facteur  $\left(1 - \frac{4z}{K+1}\right)^{\frac{1}{2}}$  sera toujours positif, parce que  $z$  ne peut pas devenir  $> \frac{1}{4}$ , la valeur maximale de  $x(1-x)$  étant  $= \frac{1}{4}$ , tandis que  $K+1$  sera  $> 1$ .

Lorsque la valeur de  $c$  est encore plus élevée, on aura le cas de *transition*, représenté par la Fig. 13.

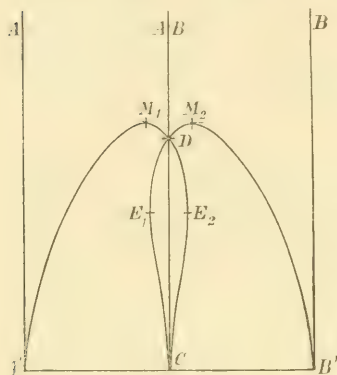


Fig. 13.

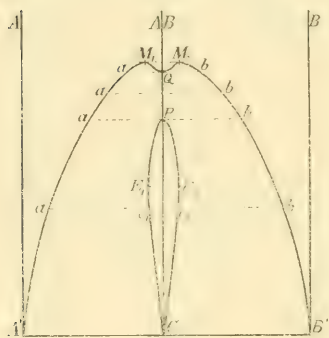


Fig. 14.

Les points  $D_1$  et  $D_2$  se seront rencontrés sur l'axe  $AB$  en  $D$ , et la spinodale (et également la conodale) aura dans ce point un „point double”, c.-à-d. les deux branches de la spinodale s'y entrecroisent, puisqu'il y aura en même temps une tangente *verticale*, et une tangente *horizontale* en vertu du facteur  $1 - 2x$  dans le numérateur de (17).

Avec une valeur de  $c$  un peu plus grande, le cas de la Fig. 14 se présentera avec deux tangentes *horizontales* en  $P$  et  $Q$ , au lieu de deux tangentes *verticales* en  $D_1$  et  $D_2$ ; il s'est formé dès maintenant une *branche isolée* de la spinodale.

Le point  $P$  est un point fort remarquable; il n'est autre chose que le *point de transition* de la combinaison  $AB$ . Car lorsqu'on chauffe la combinaison pure, celle-ci parcourt d'abord l'axe  $CP$  sans se décomposer visiblement, quoique se dissociant peu à peu dans la phase *homogène*. Mais à la température, qui correspond

avec le point  $P$ , la combinaison se décomposera tout-à-coup; c.-à-d. elle se partagera en deux phases distinctes  $a$  et  $b$ , dont l'une consiste principalement de la composante  $A$  avec un peu de la combinaison partiellement dissociée, tandis que l'autre consiste pour la plus grande partie de la composante  $B$ , également avec une quantité relativement faible de la combinaison partiellement dissociée.

Ce sera donc en apparence comme si la combinaison se soit décomposée en ses composantes pures, ce qui serait en effet le cas (pratiquement) quand  $A'a$  et  $B'b$  sont très peu éloignés des axes

$AA'$  et  $BB'$ . Mais la *propre cause* de cette décomposition subite ne sera pas autre que celle-ci: qu'en vertu de la dissociation relativement forte dans la phase homogène *les deux composantes ne peuvent plus longtemps rester ensemble dans la phase homogène*, puisque la quantité de ces composantes est devenu peu à peu si appréciable, qu'une *démixtion doit* se présenter.

Aussitôt que cette séparation des deux composantes a eu lieu, la combinaison se dissociera de nouveau, pour rétablir l'équilibre perturbé de la dissociation, et de nouveau les composantes formées se sépareront; et ainsi de suite jusqu'à la disparition totale de la combinaison *comme telle*.

Dès ce moment la combinaison (partiellement dissociée) existera seulement dans les phases homogènes, représentées par  $a$  et par  $b$ , mélangée avec l'une de ses composantes.  $A$  ou  $B$ .

Dans le point  $Q$  les deux phases séparées n'auront pas encore la même composition en vertu de l'allure particulière de la spinodale (et de la connodale correspondante) avec ses deux maxima en  $M_1$  et  $M_2$  et son minimum en  $Q$ , mais ces phases se combineront néanmoins dans le point  $Q$  en une seule phase homogène — la combinaison pure déjà relativement fort dissociée, qui se dissociera de plus en plus à mesure que la température s'élève.

Le point  $Q$  sera dès maintenant le *point critique de miscibilité proprement dite* du domaine de démixtion élargi entre  $P$  et  $Q$ . À des températures supérieures à celle de  $P$  on n'aura donc qu'un *seul* domaine de démixtion, où la combinaison pure (partiellement dissociée) ne peut pas exister; à des températures inférieures à celle de  $P$  nous aurons *deux* domaines de démixtion distinctes, où la combinaison pure partiellement dissociée est réalisable sans qu'elle se sépare en deux phases de différente composition.

Quand la valeur de  $c$  est devenu encore plus grande, les trois points  $M_1$ ,  $M_2$  et  $Q$  coïncideront en un seul point critique de démixtion  $Q$ , dont la température tendra à une valeur limite, lorsque  $c$  tend à  $\infty$ , comme nous le verrons bientôt. Au contraire, le point  $P$

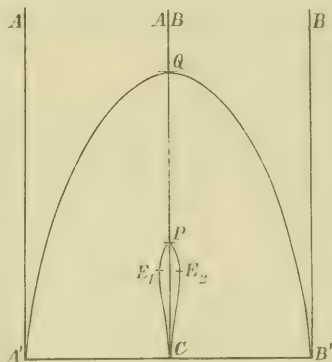


FIG. 45.

s'abaissera de plus en plus à mesure que la grandeur  $c$  prend des valeurs plus élevées; ce qui veut dire que la température de „transition” de la combinaison deviendra de plus en plus basse, de sorte que la combinaison pure peut exister seulement, sans se décomposer, à des températures relativement inférieures.

### § 5. Considérations analytiques sur le cas de transition de la Fig. 13.

Le point double  $D$  dans le cas de transition (Fig. 13) est donné, comme nous le savons, par les conditions analytiques

$$\frac{\partial f}{\partial T} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad ; \quad f = 0,$$

quand  $f = 0$  représente l'équation de la spinodale. On aura donc d'après (17), puisque en vertu des deux relations premières  $\frac{dT}{dx}$  prend la forme  $\frac{0}{0}$ :

$$1 - 2x = 0 \quad ; \quad 1 - \frac{K}{(K+1)^2} \left(1 - \frac{4z}{K+1}\right)^{-3/2} \frac{Q}{\alpha} = 0.$$

Il y aura alors une tangente horizontale et une tangente verticale, c.-à-d. un point double, où les deux branches de la spinodale d'intersectent.

Nous nous souviendrons que le facteur  $\left(1 - \frac{4z}{K+1}\right)^{1/2}$  ne peut jamais devenir  $= 0$ , tandis que  $1 - \frac{6z}{K+1} = 0$  se rapporte aux points  $M_1$  et  $M_2$ .

Avec  $x = 1/2$ ,  $z = 1/4$ , la seconde équation donne:

$$\frac{Q}{\alpha} = \frac{(K+1)^2}{K} \left(1 - \frac{1}{K+1}\right)^{3/2} = \frac{(K+1)^2}{K} \frac{K^{3/2}}{(K+1)^{3/2}},$$

ou bien

$$\frac{Q}{\alpha} = \sqrt{K(K+1)} \dots \dots \dots (19)$$

L'équation de la spinodale (16<sup>a</sup>) deviendra avec  $z = 1/4$ :

$$\frac{4T}{\alpha} = \sqrt{\frac{K}{K+1}} \dots \dots \dots (20)$$

Ce sont les deux relations (19) et (20), combinées avec (11<sup>a</sup>), savoir

$$K = cT^{\gamma+1} e^{-\frac{q_0}{RT}} \left( \frac{a}{b^2} \right)^{-1},$$

qui détermineront entièrement le point  $D$ .

Il s'ensuit des équations (19) et (20):

$$K = \frac{4QT}{\alpha^2} \quad ; \quad K + 1 = \frac{Q}{4T}, \dots\dots\dots (21)$$

donc

$$\frac{Q}{4T} - \frac{4QT}{\alpha^2} = 1,$$

ou bien

$$\frac{T^2}{\alpha^2} + \frac{T}{\alpha} \frac{\alpha}{4Q} - \frac{1}{16} = 0.$$

On aura par conséquent:

$$\frac{T_D}{\alpha} = \frac{\alpha}{8Q} \left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{4Q^2}{\alpha^2}} \right] ; K_D = \frac{1}{2} \left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{4Q^2}{\alpha^2}} \right]. \quad (22)$$

Ainsi, avec des valeurs données de  $Q$  et  $\alpha$ , les valeurs de  $T$  et  $K$  dans le point  $D$  seront connues.

Quand nous supposons, pour simplifier, les facteurs  $T^{\gamma+1}$  et  $\left( \frac{a}{b^2} \right)^{-1}$  dans la formule pour  $K$  sensiblement indépendants de  $T$ , nous pouvons écrire, en identifiant  $q_0$  avec  $Q$  ( $R=2$ ):

$$K = c' e^{-\frac{Q}{2T}} \dots\dots\dots (23)$$

Cela donnera donc d'après (21):

$$c' = K e^{\frac{Q}{2T}} = K e^{\frac{2(K+1)}{1}},$$

où  $K$  est déterminé par (22). La relation

$$\underline{c'_D = \frac{1}{2} \left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{4Q^2}{\alpha^2}} \right] e^{1 + \sqrt{1 + \frac{4Q^2}{\alpha^2}}} \dots\dots (24)}$$

sera par suite la condition, qui devra être rempli pour que le cas de la Fig. 13 puisse se présenter

Lorsque  $c' > c'_D$ , on aura le cas des Figg. 14 ou 15, et quand  $c' < c'_D$ , nous aurons le cas des Figg. 12 ou 11.

Si p.e.

$$\alpha = 2000 \text{ (Gr. Kal.)}; \quad Q = 1600 \text{ (Gr. Kal.)}^1,$$

on trouvera :

$$K_D = \frac{1}{2} \left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{64}{25}} \right] = \frac{1}{2} (-1 + \frac{1}{5} \sqrt{89}) = 0,4434,$$

$$T_D = \frac{\alpha^2}{4Q} \times K_D = \frac{2500}{4} \times 0,4434 = 277^\circ,$$

tandis que  $c'_D$  deviendra :

$$c'_D = 0,4434 e^{2,887} = 0,4434 \times 17,94 = 7,96.$$

On peut se demander, s'il est possible que les points  $M_1$  et  $M_2$  coïncident en même temps sur l'axe  $AB$  que les points  $D_1$  et  $D_2$  (voir Fig. 12). Or, cela impliquerait  $1 - \frac{6z}{K+1} = 0$ , donc avec  $z = \frac{1}{4}$

$$\underline{K = \frac{1}{2}}.$$

En vertu de l'équation (22) pour  $K$  on aurait alors :

$$\frac{4Q^2}{\alpha^2} = 3, \text{ par suite } \frac{Q}{\alpha} = \frac{1}{2} \sqrt{3}. (= 0,866) \dots \dots (25)$$

Lorsque  $\frac{Q}{\alpha} < \frac{1}{2} \sqrt{3}$ , comme dans notre exemple précédent, où  $\frac{Q}{\alpha} = 0,80$ , la valeur de  $K_D$  sera  $< \frac{1}{2}$ , donc  $1 - \frac{6z}{K+1}$  négatif pour  $z = \frac{1}{4}$ , c.-à-d.  $\frac{dT}{dx}$  négatif quand  $x < \frac{1}{2}$ , et nous aurons nécessairement un maximum  $M_1$  à la gauche de  $D$  (Fig. 13) et de même un maximum  $M_2$  à la droite de  $D$ .

Mais si au contraire  $\frac{Q}{\alpha} > \frac{1}{2} \sqrt{3}$ , la valeur de  $\frac{dT}{dx}$  sera positif à la gauche de  $D$ , c.-à-d. les maxima  $M_1$  et  $M_2$  auront déjà disparu avant que le cas de transition se présente.

La valeur de  $K$  sera devenu alors déjà trop élevée pour qu'une valeur de  $z < \frac{1}{4}$  puisse satisfaire la condition  $1 - \frac{6z}{K+1} = 0$ , et la spinodale présentera un point de rebroussement  $R_1$  au lieu des

<sup>1)</sup>  $Q$  et  $\alpha$  doivent être exprimés en Gr. Kal., parce que nous avons exprimé également  $R$  en Gr. Kal. ( $R = 2$ ).

points  $M_1$  et  $D_1$  à tangente horizontale, resp. verticale, lorsque la valeur de  $c'$  aura atteint une certaine valeur assez élevée.

La Fig. 16 indiquera maintenant l'allure de la spinodale dans

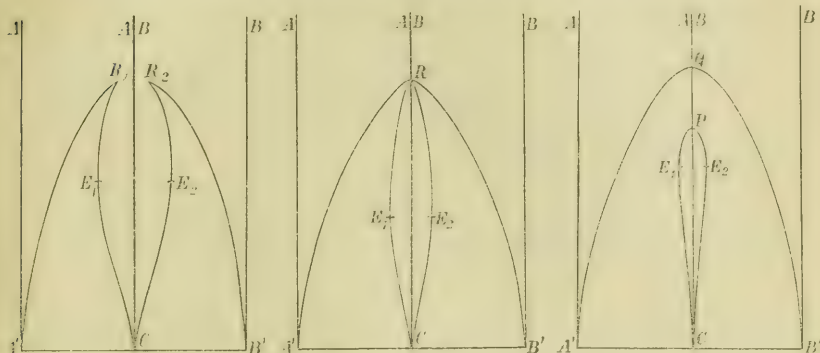


FIG. 16.

FIG. 17.

FIG. 18.

le cas de la Fig. 12, tandis que les Figg. 17 et 18 indiqueront le cas de transition, correspondant avec la Fig. 13, et le cas que la branche *isolée*  $CE_1PE_2$  s'est déjà formé (comp. Fig. 14). Dans le cas de la Fig. 17 les „pointes” en  $R_1$  et  $R_2$  commencent à s'arrondir, puisque en vertu du facteur  $1 - 2x$  dans l'expression (17) pour  $\frac{dT}{dx}$  cette grandeur dernière deviendra  $= 0$ .

Nous pouvons démontrer facilement que les relations (22) et (24) pour le cas de transition de la Fig. 13 ne subiront aucune modification, quant à la Fig. 17, bien que la rencontre des deux parties du domaine de démixtion se fait maintenant d'une manière un peu différente.

Car les points  $P$  et  $Q$ , où l'axe  $x = 1/2$  rencontre la spinodale, seront donnés par l'équation (16') de cette spinodale, combinée avec  $x = 1/2$ , c.-à-d.  $z = x(1 - x) = 1/4$ , donc par l'équation (20), savoir

$$T = 1/4 \alpha \sqrt{\frac{K}{K+1}}.$$

Quand les courbes  $OL_1$ ,  $OL_2$  et  $OL_3$  (Fig. 19) représentent donc le second membre de cette équation en fonction de  $T$  pour trois valeurs différentes de  $c'$  ( $K = c'e^{-\frac{Q}{2T}}$ ), il sera évident que l'on aura 0, 1 ou 2 valeurs de  $T$  qui satisferont l'équation mentionnée

— c.-à-d. 0, 1 ou 2 points d'intersection de la droite  $C-AB$  avec la spinodale (Figg. 16, 17 et 18; 12, 13 et 14) — à mesure que la courbe  $OL$  aura 0, 1 ou 2 points en commun avec la droite  $OS$ ,

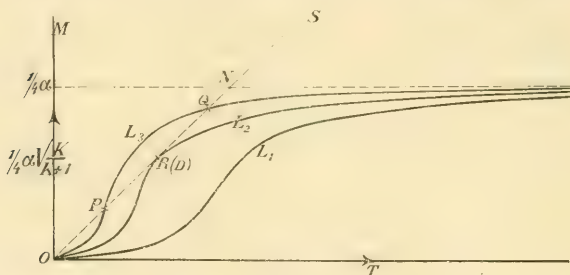


FIG. 19.

la bisectrice de l'angle droit  $TOM$ . Car alors le second membre sera  $= T$ . Or, comme la valeur de  $K$  est exponentiellement  $= 0$  pour  $T=0$ , tandis qu'elle tendra à  $\infty$  pour  $T=\infty$  (en vertu du facteur supprimé  $T^{i+1}$  dans la formule 11<sup>a</sup> pour  $K$ ), la valeur de  $\sqrt{\frac{K}{K+1}}$  tendra pour  $T=0$ , resp.  $T=\infty$  asymptotiquement aux valeurs 0, resp. 1 (comp. fig. 19), ou bien  $\frac{1}{4}\alpha \sqrt{\frac{K}{K+1}}$  à 0, resp.  $\frac{1}{4}\alpha$ . C'est pourquoi il y aura toujours une valeur de  $c'$ , pour laquelle la courbe  $OL$  touche ( $OL_2$ ) ou ( $OL_3$ ) intersekte (deux fois) la bisectrice  $OS$ .

Et nous voyons tout de suite que la condition pour le point  $R(D)$  sera:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{4}\alpha \sqrt{\frac{K}{K+1}} \right) = 1.$$

Car alors la direction de la courbe  $OL$  sera la même que celle de la droite  $OL$  ( $\operatorname{tg} \varphi = 1$ ). On trouve donc:

$$\frac{\frac{1}{4}\alpha}{2\sqrt{\frac{K}{K+1}}} \cdot \frac{1}{(K+1)^2} \frac{\partial K}{\partial T} = 1,$$

ou bien avec  $\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{Q}{2T^2} = Q : \frac{1}{4}\alpha^2 \frac{K}{K+1}$  (en vertu de (20)):

$$\frac{1}{4}\alpha \frac{\sqrt{K}}{(K+1)^{3/2}} \frac{Q}{\frac{1}{4}\alpha^2 K : (K+1)} = 1,$$

par conséquent:

$$\frac{Q}{\alpha} = \sqrt{K(K+1)},$$

comme autrefois (comp. (19)).

Nous reconnaissons immédiatement de la Fig. 19, que les points  $P$  et  $Q$  s'approcheront de plus en plus aux points  $O$  et  $N$  à mesure que la valeur de  $c'$  s'élève. Les valeurs limites pour  $c' = \infty$  ( $K = \infty$  à toutes les températures) seront donc :

$$T_P = 0 \quad ; \quad T_Q = \frac{1}{4}\alpha \quad (c' = \infty) \dots \dots \dots (26)$$

Mais pour des valeurs de  $c'$  relativement élevées la valeur de  $T_Q$  sera déjà très peu éloignée de  $\frac{1}{4}\alpha$ .

Quant aux valeurs exactes de  $T_P$  et  $T_Q$ , on pourra les calculer de

$$\frac{4T}{\alpha} = \sqrt{\frac{K}{K+1}} \quad ; \quad K = c'e^{-\frac{Q}{2T}},$$

donnant :

$$c'e^{-\frac{Q}{2T}} = \frac{16T^2 : \alpha^2}{1 - 16T^2 : \alpha^2},$$

ou bien avec  $\frac{4T}{\alpha} = \Theta$ ,  $\frac{2Q}{\alpha} = \varkappa$  :

$$c'e^{-\frac{\varkappa}{\Theta}} = \frac{\Theta^2}{1 - \Theta^2},$$

c.-à-d.

$$\log \frac{\Theta^2}{1 - \Theta^2} + \frac{\varkappa}{\Theta} = \log c'.$$

Avec p.e.  $\alpha = 2000$ ,  $Q = 1600$  (voir p. 324),  $c' = 10$  on trouvera ( $c' > 7,96$ , la valeur de  $c'_p$ , donc deux points d'intersection  $P$  et  $Q$ ), puisque  $\varkappa = 1,6$  :

$$\log \frac{\Theta^2}{1 - \Theta^2} + \frac{1,6}{\Theta} = 2,30,$$

d'où résulte :

$$\Theta_P = 0,41 \quad ; \quad \Theta_Q = 0,72,$$

donc

$$T_P = 205^\circ \quad ; \quad T_Q = 360^\circ.$$

(point de transition)                      (point critique de miscibilité)

Car on aura avec ces valeurs de  $\Theta$  :

$$\log 0,202 + 3,90 = 2,30 \quad ; \quad \log 1,076 + 2,222 = 2,30,$$

ou bien

$$-1,60 + 3,90 = 2,30 \quad ; \quad 0,073 + 2,222 = 2,30.$$

En résumant, nous aurons par suite [comp. (24), (18), (22), (26) et (25)]:

$c' < c'_D$  deux domaines de démixtion distinctes, avec deux points critiques  $M_1$  et  $M_2$ , où  $z_c = x_c(1-x_c) = 1/6(K+1)$ ,  $T_c = \alpha z_c \sqrt{1/3}$ ; s'approchant à  $z_c = 1/6$ ,  $T_c = 1/18 \alpha \sqrt{3} = 0,1 \alpha$  lorsque  $K=0$ .

$c' = c'_D$  Cas de transition. Les deux domaines s'unissent en un seul domaine de démixtion à une température

$$\frac{T_D}{\alpha} = \frac{\alpha}{8Q} \left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{4Q^2}{\alpha^2}} \right].$$

$c' > c'_D$  Un seul domaine de démixtion, avec point critique  $Q$ , dont la température s'approche depuis  $T_D$  à  $T_Q = 1/4 \alpha$  lorsque  $c'$  devient  $\infty$ , et un point de transition de la combinaison, dont la température  $T_P$  s'approche depuis  $T_D$  à 0 ( $c' = \infty$ ).

Dans le cas de transition les maxima en  $M_1$  et  $M_2$  ont déjà disparu (Figg. 16—17), quand  $\frac{Q}{\alpha} > 1/2 \sqrt{3}$ .

La température critique s'élève donc depuis  $0,1 \alpha$  ( $c' = 0$ ) jusqu'à la valeur  $T_D$  ( $c' = c'_D$ ), donnée par (22), valeur qui dépendra du rapport  $\frac{Q}{\alpha}$ ; et ensuite depuis cette valeur dernière jusqu'à  $1/4 \alpha$  ( $c' = \infty$ ).

La valeur mentionnée de  $T_D$  sera  $= 1/4 Q$  pour de petites valeurs de  $\frac{Q}{\alpha}$ , s'approchant donc à 0, quand  $Q$  tend à 0; et elle sera  $= 1/4 \alpha$

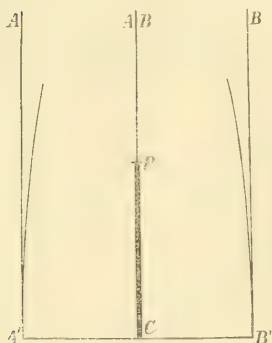


Fig. 20.

pour de grandes valeurs de  $Q$ .

Nous faisons remarquer encore que dans beaucoup de cas le domaine homogène isolé entre  $P$  et  $C$  (voir Fig. 15) sera très étroit, de sorte que les contours  $PE_1C$  et  $PE_2C$  se confondront avec l'axe  $C-AB$ . Notamment ce sera le cas, quand la valeur de  $\alpha$  est très élevée, c.-à-d. quand les deux composantes ne se mélangent point du tout pratiquement. Les courbes  $A'Q$  et  $B'Q$  coïncideront alors également, quant à leur partie inférieure, avec les axes  $A'A$  et  $B'B$ . (Fig. 20.)

Cette allure des courbes  $CE_1P$  et  $A'Q$  ne se présente pas dans notre exemple précédent, savoir  $\alpha = 2000$ ,  $Q = 1600$ ,  $c' = 10$ .

En effet, de la formule (16<sup>a</sup>), c.-à-d.

$$T = \alpha z \sqrt{1 - \frac{4z}{K+1}},$$

il s'ensuit:

$$4z = (K+1) \left(1 - \frac{T^2}{\alpha^2 z^2}\right),$$

donc approximativement, quand  $z$  est dans le voisinage de  $\frac{1}{4}$ :

$$4z = (K+1) \left(1 - \frac{16 T^2}{\alpha^2}\right).$$

Cela donnera avec  $K = 10e^{-\frac{q}{2T}}$ :

$T=0$	50	100	150	200	250	300	360
$1 - \frac{16 T^2}{\alpha^2} = 1$	0,99	0,96	0,91	0,84	0,75	0,64	0,482
$K+1 = 1$	1	1,003	1,048	1,183	1,357	1,694	2,084
$4z = 1$	0,99	0,963	0,954	0,994	1,018	1,084	1,0045

On voit donc que le point  $P$  (le point de transition de la combinaison) se présente à une température un peu au dessus de  $200^\circ$  (sur la p. 327 nous avons calculé  $205^\circ$ ). Car à partir de cette température  $4z$  devient  $> 1$ , ce qui est impossible. Et à une température dans le voisinage de  $360^\circ$  (le calcul sur p. 327 donna aussi  $560^\circ$ ), où  $4z$  devient de nouveau  $< 1$ , on aura le point  $Q$ . Les valeurs de  $z$ , que l'on trouve pendant une courte intervalle au dessus de  $360^\circ$ , correspondront aux points entre  $Q$  et  $M_1$ , resp.  $M_2$  (voir Fig. 14).

Le plus grand écart entre  $CP$  et  $CE_1P$  se trouve à  $T = 150^\circ$  environ, où  $4z = 0,954$ , donc  $(1 - 2x)^2 = 0,046$ ,  $1 - 2x = 0,214$ ,  $x = 0,39$ .

Seulement avec une valeur de  $\alpha$  beaucoup plus élevée par rapport à celle de  $Q$  le cas de la Fig. 20 pourrait être réalisé.

Comme nous avons remarqué déjà sur le page 315, nous nous sommes bornés au cas dit *symétrique*, c.-à-d. le cas que les volumes moléculaires  $b_1$  et  $b_2$  des deux composantes sont égaux. Le calcul se simplifie alors considérablement: notamment l'équation de la spinodale (16) ou (16<sup>a</sup>) devient très simple. et la discussion facile. Les deux parties des figures diverses seront identiques, et les points  $P$  et  $Q$  à tangente horizontale se trouvent sur l'axe  $C-AB$ .

Mais lorsque  $b_1 \leq b_2$ , cette symétrie disparaît, et la discussion deviendra plus difficile. Mais du reste toutes les particularités des domaines de démixtion que nous venons de déduire resteront debout — du moins qualitativement. Nous nous abstiendrons d'élaborer plus loin ce problème, puisque les considérations des pages précédentes suffiront sans doute pour se former une idée assez exacte de la déformation du domaine de démixtion, lorsqu'une combinaison intervient, soit que cette combinaison possède la composition simple et symétrique  $AB$ , ou bien qu'elle aie une composition différente.

*Hilversum, 1902 et 1908*

## ERRATA ET APPENDICES.

Page 235, lire  $\sum n_1 \cdot \log \sum n_1$ , au lieu de  $\sum n_1 \log \sum n_1$ .

„ 243, ligne 2. La valeur  $1/20$  doit être remplacée par la valeur plus exacte  $1/27,5$  (voir p. 293), et la valeur — 0,47 (ligne 4) par — 0,144 (voir p. 287). Les valeurs, données sur la page 244, ligne 1, subiront une modification correspondante.

„ 248, ligne 4 et 10 d'en bas, lire  $n_1$ , au lieu de  $\nu_1$ .

„ 250, ligne 6 d'en bas, lire Ces valeurs etc., au lieu de Cette valeur etc.

„ 251, ligne 9 d'en bas, lire pas encore, au lieu de par encore. Le calcul sur les pages 251—252 subira une modification en vertu de la valeur corrigée de  $\Delta v$  (comp. p. 287 et 293).

„ 253, ligne 10 et 13. Quant aux valeurs 9 et 14, comp. p. 273 et 293.

„ 276, ligne 10, lire Avec  $q'$ , au lieu de À  $q'$ .

„ 277, ligne 9 d'en bas. Dans le calcul suivant la valeur 1,37 pour  $\frac{\Delta v}{\Delta b}$  n'est pas exact. Nous aurons plus exactement (comparer (8) sur la p. 242):

$$\frac{-\Delta b}{v-b} - \frac{1}{1+\beta} = \frac{-\Delta v}{v-b} \left(1 - 2\frac{v-b}{v}\right) = 1.604.$$

done

$$\frac{-\Delta v}{v} = \frac{1,604}{\frac{v}{v-b} \left(1 - 2 \frac{v-b}{v}\right)}.$$

Or (comp. p. 293)

$$\frac{v}{v-b} = \frac{1}{1 + \beta \frac{a/v}{RT}} = \frac{27,46}{1,206} = 22,77,$$

par suite

$$\frac{-\Delta v}{v} = \frac{1,604}{22,77 \times 0,912} = \frac{1,604}{20,74} = 0,0773,$$

puisque  $1 - 2 \frac{v-b}{v} = 1 - 0,0878 = 0,912.$

Nous faisons remarquer, qu'en général les valeurs *numériques* de notre problème (c.-à-d. de la *première* partie de ce Mémoire, pp. 235—300) ne peuvent pas encore être calculées avec l'exactitude désirée; il faudra se contenter provisoirement avec des approximations plus ou moins satisfaisantes.

Page 290, ligne 2 d'en bas, lire  $\beta' - \beta'_1$ , au lieu de  $\beta' - \beta'_0$ .





## On trouve chez les mêmes libraires:

Catalogue de la bibliothèque du Musée Teyler, dressé par C. EKAMA.

Catalogue systématique de la collection paléontologique du Musée

Teyler, par Dr. T. C. WINKLER, 6 livraisons avec suppléments.

Catalogue des estampes gravées d'après P. P. RUBENS, avec l'indi-

cation des collections où se trouvent les tableaux et les gravures,

par C. G. VOORHELM SCHNEEVOOGT, Directeur du Musée Teyler  
à Harlem, 1873.

Catalogue raisonné des dessins des écoles française et hollandaise,

par H. J. SCHOLTEN.

Catalogue de la bibliothèque, dressé par G. C. W. BOHNENSIEG.

Tome III.

Repertorium annuum Literaturae Botanicae periodicae curavit

J. A. VAN BEMMELEN, Custos bibliothecae Societatis Teylerianae,

Tomus primus, MDCCCLXXII.

Les Archives du Musée Teyler, paraissent en livraisons, qui forment

des Volumes; les Volumes I, II, III, IV, V et Série II, Vol. I,

II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X et XI sont publiés.









New York Botanical Garden Library



3 5185 00274 3720

